

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

MINISTRY OF EDUCATION AND
SCIENCE OF UKRAINE

National Technical University
“Kharkiv Polytechnic Institute”

**Вісник
Національного технічного
університету «ХПІ»**

**Серія:
Хімія, хімічна технологія
та екологія**

№ 1 (5) 2021

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

**Bulletin
of the National Technical
University “KhPI”**

**Series:
Chemistry, Chemical
Technology and Ecology**

No. 1 (5) 2021

Collection of Scientific papers

The edition was founded in 1961

Харків
НТУ «ХПІ», 2021

Kharkiv
NTU “KhPI”, 2021

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія = Bulletin of the National Technical University «KhPI». Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology : зб. наук.пр. / Нац. техн. ун-т «Харків. політехн. ін-т». – Харків : НТУ «ХПІ», 2020. – № 2(4) 2020. – 102 с. – ISSN (print) 2079-0821 та ISSN 2708-5252 (Online).

У збірнику надано результати теоретичних і експериментальних досліджень в галузі хімічної технології та інженерії, технічної електрохімії, кераміки, вогнетривів скла та емалей, біотехнології, видобутку та переробки нафти і газу, екології та ресурсозбереження.

The collection presents the results of theoretical and experimental research in the field of chemical technology and engineering, technical electrochemistry, ceramics, refractories of glass and enamels, biotechnology, oil and gas production and refining, ecology and resource conservation.

Свідоцтво Міністерства юстиції України КВ № 23780-13620Р від 14 лютого 2019 року.

Мова статей – українська, англійська.

«Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія» включено до категорії Б «Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора наук, кандидата наук та ступеня доктора філософії», затвердженого Наказом МОН України № 409 від 17.03.2020 р.

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія включений до зовнішніх інформаційних систем, у тому числі в наукометричну базу даних Index Copernicus (Польща), індексується пошуковими системами Google Scholar і Crossref; зареєстрований у світовому каталозі періодичних видань бази даних Ulrich's Periodicals Directory (New Jersey, USA).

Офіційний сайт видання: <http://ccte.kpi.edu.ua/>

Засновник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».

Founder National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute".

Редакційна колегія серії:

Відповідальний редактор:

Рищенко І. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна.

Відповідальний секретар:

Гапонова О. О., к-т техн. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна.

Editorial staff:

Associate editor:

Ryshchenko Igor, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine.

Executive secretary:

Gaponova Olena, Ph.D., asst. prof., NTU «KhPI», Ukraine.

Члени редколегії:

Авраменко В. Л., к-т техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Арсеньєва О. П., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Білецький В. С., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Близнюк О. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Ведь В. Є., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Гринь Г. І., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Крамаренко В. Ю., д-р хім. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна;

Краснопольський Ю.М., д-р фарм. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна;

Лісачук Г.В., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Мірошниченко Д.В., д-р техн. наук, с.н.с., НТУ «ХПІ», Україна;

Некрасов П. О., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Посохов С. О., д-р хім. наук, НТУ «ХПІ», Україна;

Росіхін В. В., д-р мед. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Сахненко М. Д., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Товажнянський Л. Л., д-р техн. наук, чл.-кор. НАН України, НТУ «ХПІ», Україна;

Тулський Г. Г., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Циганков О. В., д-р хім. наук, НТУ «ХПІ», Україна;

Шабанова Г. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Шаповорев В. П., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Levitskii Ivan, Doctor of Science, Professor, Belarusian State Technological University, Republic of Belarus;

Fischer, Hans-Bertram, Dr.-Ing., Professor Werkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bundesrepublik Deutschland;

Ciak Marek J., Dr. hab. Inż., Prof. UWM, Zakład Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, UWM w Olsztynie, Polska;

Rusu Ion Vladimir, Doctor habilitat în Ştiinţe tehnice, Profesor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova;

Denafas Gintaras, Dr., Professor, Associate Prof., Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Lithuania;

Volker Hesse, Dr., Geschäftsführer bei Saint-Gobain Ceramic Materials, Germany.

Editorial staff members:

Avramenko Vyacheslav, cd. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Arsenyeva Olga, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Biletskyy Volodymyr, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Blyznjuk Olga, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Ved' Valeriy, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Gryn Grigoriy, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Kramarenko Viktor, dr. chem., asst. prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Krasnopolsky Yuriy, dr. Pharm. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Lisachuk Georgiy, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Miroshnichenko Denis, dr. tech. sc., NTU "KhPI", Ukraine;

Nekrasov Pavlo, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Posokhov Yevgen, dr. chem. sc., asst. prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Rossikhin Vasil, dr. med. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Sakhnenko Mykola, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Tovazhnyansky Leonid, dr. tech. sc., member-cor. of National Academy of Science of Ukraine, NTU "KhPI", Ukraine;

Tulskiy Hennadii, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Tsygankov Alexander, dr. chem. sc, prof., NTU "KhPI", Ukraine

Shabanova Galina, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Shapovorev Valeriy, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

Levitskii Ivan, Doctor of Science, Professor, Belarusian State Technological University, Republic of Belarus;

Fischer, Hans-Bertram, Dr.-Ing., Professor Werkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bundesrepublik Deutschland;

Ciak Marek J., Dr. hab. Inż., Prof. UWM, Zakład Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, UWM w Olsztynie, Polska;

Rusu Ion Vladimir, Doctor habilitat în Ştiinţe tehnice, Profesor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova;

Denafas Gintaras, Dr., Professor, Associate Prof., Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Lithuania;

Volker Hesse, Dr., Geschäftsführer bei Saint-Gobain Ceramic Materials, Germany.

Протокол № 4 від 30 квітня 2021 р.

Рекомендовано до друку Вченою Радою НТУ «ХПІ»

Т. Е. РИМАР, О. В. СУВОРИН

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ КОМПОЗИЦІЙНИХ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІДКОГО СКЛА, ОТРИМАНИХ З ЗАСТОСУВАННЯМ ЕКОЛОГІЧНО–БЕЗПЕЧНИХ НВЧ ТЕХНОЛОГІЙ

Підвищення ефективності використання енергоресурсів є одним з головних завдань в хімічній промисловості не лише в Україні, але і у всьому світі, що пов'язано з неухильним зростанням цін на енергоносії. У зв'язку з цим, ефективним способом економії енергоресурсів є термомодернізація споруд, промислового устаткування і комунікацій за допомогою теплоізоляційних матеріалів. Слід зазначити, що частка вітчизняних матеріалів на українському ринку становить не більше 30 %. Тому створення нових видів теплоізоляційних матеріалів є достатньо актуальним завданням. Таким матеріалом є теплоізоляційний матеріал на основі рідкого скла, створений із залученням мікрохвильового випромінювання в якості альтернативи традиційному конвективному тепловому нагріву. Технологія виробництва теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла шляхом гарячого спіновання передбачає отримання матеріалу у формі гранул, а не плит, через труднощі рівномірного прогрівання внутрішніх шарів великорозмірних зразків. Проблема крупномасштабного виробництва якісних теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла в плитній формі не розв'язана внаслідок поганого прогрівання внутрішніх шарів плити через низьку теплопровідність зовнішніх шарів, що спучилися. Саме тому виготовлення композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі гранульованого наповнювача і рідкоскляного зв'язуючого пропонується проводити під дією НВЧ випромінювання. Теплоізоляційні властивості спучених матеріалів безпосередньо визначаються їх макроструктурою. Тому метою даного дослідження є визначення змін в структурі матеріалу від типу і кількості застосовуваних інгредієнтів рідкоскляної композиції. На підставі проведених досліджень показано, що найбільш впорядковану структуру мають матеріали з використанням, як наповнювача оксиду цинку і як газоутворювача пероксиду водню. Встановлено, що застосування їх у кількості по 9–10 мас.ч забезпечує таку швидкість виділення газу й росту центрів пір, яка порівнянна із процесом отвердження композиції, що дозволяє отримати матеріали з однорідною, дрібно– та закритопористою структурою, яка забезпечує високі теплоізоляційні властивості виробів з коефіцієнтом теплопровідності 0,05–0,055 Вт/м·К, що задовольняє вимогам до теплоізоляційних матеріалів.

Ключові слова: композиційні теплоізоляційні матеріали, рідке скло, структура, поперечний діаметр пір, коефіцієнт форми пір, ступінь неоднорідності структури, загальна пористість, доля закритих пір.

Т. Э. РЫМАР, А. В. СУВОРИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЕКОЛОГИЧНО–БЕЗОПАСНЫХ СВЧ ТЕХНОЛОГИЙ

Повышение эффективности использования энергоресурсов является одной из главных задач в химической промышленности не только в Украине, но и во всем мире, что связано с неуклонным ростом цен на энергоносители. В связи с этим, эффективным способом экономии энергоресурсов является термомодернизация сооружений, промышленного оборудования и коммуникаций с помощью теплоизоляционных материалов. Следует отметить, что доля отечественных материалов на украинском рынке составляет не более 30 %. Поэтому создание новых видов теплоизоляционных материалов является достаточно актуальной задачей. Таким материалом является теплоизоляционный материал на основе жидкого стекла, созданный с использованием микроволнового излучения, в качестве альтернативы традиционному конвективному тепловому нагреву. Технология производства теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла путем горячего вспенивания предусматривает получение материала в форме гранул, а не плит, из-за трудностей равномерного прогревания внутренних слоев крупноразмерных образцов. Проблема крупномасштабного производства качественных теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла в плитной форме не решена вследствие плохого прогрева внутренних слоев плиты из-за низкой теплопроводности вспученных внешних слоев. Именно поэтому изготовление композиционных теплоизоляционных материалов на основе гранулированного наполнителя и жидкостекляного связующего предлагается проводить под действием СВЧ излучения. Теплоизоляционные свойства вспученных материалов непосредственно определяются их макроструктурой. Поэтому целью данного исследования является определение изменений в структуре материала от типа и количества используемых ингредиентов жидкостекляной композиции. На основе проведенных исследований показано, что наиболее упорядоченную структуру имеют материалы с использованием, в качестве наполнителя оксида цинка и газообразователя пероксида водорода. Установлено, что применение их в количестве по 9–10 мас.ч обеспечивает такую скорость выделения газа и роста центров пор, которая сравнима с процессом отверждения композиции, что позволяет получить материалы с однородной, мелко– и закрытопористой структурой, обеспечивает высокие теплоизоляционные свойства изделий с коэффициентом теплопроводности 0,05–0,055 Вт / м · К, что удовлетворяет требованиям к теплоизоляционным материалам.

Ключевые слова: композиционные теплоизоляционные материалы, жидкое стекло, структура, поперечный диаметр пор, коэффициент формы пор, степень неоднородности структуры, общая пористость, доля закрытых пор.

© Т. Е. Римар, О. В. Суворін, 2021

T. RYMAR, O. SUVORIN

RESEARCH OF PROCESSES OF FORMATION OF STRUCTURE OF COMPOSITE THERMAL INSULATION MATERIALS ON THE BASIS OF LIQUID GLASS BTAINED WITH THE USE OF ENVIRONMENTALLY SAFE MICROWAVE TECHNOLOGIES

Improving the efficiency of energy use is one of the main tasks in the chemical industry not only in Ukraine but also around the world, which is due to the steady rise in energy prices. In this regard, an effective way to save energy is the thermal modernization of buildings, industrial equipment and communications with thermal insulation materials. It should be noted that the share of domestic materials in the Ukrainian market is not more than 30 %. Therefore, the creation of new types of insulation materials is a very important task. This material is a heat-insulating material based on liquid glass, created with the involvement of microwave radiation as an alternative to traditional convective thermal heating. The technology of production of heat-insulating materials on the basis of liquid glass by hot foaming involves obtaining the material in the form of granules, not plates, due to the difficulty of uniform heating of the inner layers of large samples. The problem of large-scale production of high-quality thermal insulation materials based on liquid glass in plate form is not solved due to poor heating of the inner layers of the plate due to the low thermal conductivity of the swollen outer layers. That is why the production of composite thermal insulation materials based on granular filler and liquid glass binder is proposed to be carried out under the action of microwave radiation. Thermal insulation properties of expanded materials are directly determined by their macrostructure. Therefore, the purpose of this study is to determine changes in the structure of the material from the type and amount of ingredients used in the liquid glass composition. On the basis of the conducted researches it is shown that the materials with use as a filler of zinc oxide and as a gas-forming agent of hydrogen peroxide have the most ordered structure. It is established that their use in the amount of 9–10 wt.h. provides a rate of gas evolution and growth of pore centers, which is comparable to the process of curing composition, which allows to obtain materials with a homogeneous, fine and closed-porous structure, which provides high insulating properties with a thermal conductivity coefficient of 0.05–0.055 W / m · K, which meets the requirements for thermal insulation materials.

Keywords: composite thermal insulation materials, liquid glass, structure, transverse pore diameter, pore shape coefficient, degree of structure heterogeneity, total porosity, proportion of closed pores.

Вступ. Підвищення ефективності використання енергоресурсів є одним з головних завдань в хімічній промисловості не лише в Україні, але і у всьому світі, що пов'язано з неухильним зростанням цін на енергоносії. У зв'язку з цим, ефективним способом економії енергоресурсів є термомодернізація споруд, промислового устаткування і комунікацій за допомогою теплоізоляційних матеріалів.

Теплоізоляційними називають матеріали, які застосовують у будівництві житлових і промислових будівель, теплових агрегатів і трубопроводів з метою зменшити теплові втрати в доквілля. Теплоізоляційні матеріали характеризуються пористою будовою і, як наслідок цього, малою щільністю (не більше 600 кг/м³) і низькою теплопровідністю (не більше 0,18 Вт/(м·°C) [1].

Від якості теплоізоляції будівлі залежить кількість енергії, необхідної для його обігріву в холодну пору року. Раніше роль теплоізоляційних матеріалів виконували будівельні матеріали, які є одночасно несучими конструкціями будівлі – дерево, цегла, бетон. При зростанні вартості енергоносіїв роль теплоізоляції стала зростати, так як поступово стало очевидно, що неможливо збільшувати теплоізоляцію будівлі виключно за рахунок збільшення товщини будматеріалів.

Теплоізоляція дозволяє знизити витрати на опалення і захистити навколишнє середовище. Використання теплоізоляційних матеріалів дозволяє зменшити товщину і масу стін та інших огорожу-

вальних конструкцій, знизити витрату основних конструкційних матеріалів, зменшити транспортні витрати і відповідно знизити вартість будівництва. Поряд з цим при скороченні втрат тепла опалювальними будівлями зменшується витрата палива [2].

Останніми роками спостерігається інтенсивне зростання обсягів виробництва і споживання теплоізоляційних матеріалів. Теплоізоляційні матеріали займають значну частину ринку будівельних матеріалів, які використовуються для внутрішнього і зовнішнього утеплення будівель [3].

Номенклатура цієї продукції складається з наступних груп: мінеральна вата і вироби з неї (мати і плити мінераловатні, різного виду утеплювачі); теплоізоляційні матеріали із скловолокна; будівельні теплоізоляційні пінопласти; теплоізоляційні пінобетони; полімерна крихта й інша теплоізоляція [4].

Слід зазначити, що частка вітчизняних матеріалів на українському ринку становить не більше 30 %. При цьому українські виробники сильні позиції займають тільки у випуску пінополістиролу та інших пінопластів [5]. Тому створення нових видів теплоізоляційних матеріалів є достатньо актуальним завданням. Таким матеріалом є теплоізоляційний матеріал на основі рідкоскляного грануляту і зв'язуючого також на основі рідкого скла, створений із залученням мікрохвильового випромінювання в якості альтернативи традиційному конвективному тепловому нагріву.

В останні роки велика увага приділяється спученим теплоізоляційним матеріалам на основі

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 1(5) 2021

Edited with the demo version of Infix Pro PDF Editor



To remove this notice, visit:
www.iceni.com/unlock.htm

неорганічних полімерів, зокрема, рідкого скла, так як ці матеріали, на відміну від традиційної органічної полімерної теплоізоляції володіють високою термостійкістю. Розрізняють спучені рідкоскляні матеріали, що представляють собою продукти спучування гідратованих розчинних стекел, і композиційні матеріали, що включають гранульоване спучене рідке скло [6–7] і зв'язуюче [8].

Технологія виготовлення композиційних матеріалів у вигляді виробів на основі гранульованих продуктів полягає у підготовці зв'язуючого (наприклад рідкого скла), приготуванні формувальної маси з гранул і зв'язуючого, формуванні виробу і створенні умов для швидкого отвердження зв'язуючого [9]. Однак внаслідок того, що омонолічування зв'язуючим відбувається за температури навколишнього середовища, такі матеріали мають невисоку міцність і водостійкість.

Технологія виробництва теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла шляхом гарячого спінювання передбачає отримання матеріалу у формі гранул, а не плит, через труднощі рівномірного прогрівання внутрішніх шарів великорозмірних зразків [10]. Тому невирішеною частиною наукової проблеми є те, що нині не розв'язана проблема крупномасштабного виробництва якісних теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла в плитній формі внаслідок поганого прогрівання внутрішніх шарів плити через низьку теплопровідність зовнішніх шарів, що спучилися. Саме тому виготовлення композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі гранульованого наповнювача і рідкоскляного зв'язуючого пропонується проводити під дією НВЧ випромінювання.

До переваг мікрохвильового нагріву можна віднести його об'ємність і безінерційність, тобто нагрів матеріалу здійснюється відразу за усім об'ємом, що забезпечує відсутність або виникнення незначних температурних градієнтів у шарі матеріалу; високий коефіцієнт перетворення мікрохвильової енергії в тепло; вибірковість нагріву, тобто здатність поглинати і конвертувати мікрохвильову енергію в тепло [11].

Мікрохвильові технології, обладнання, а також отриманий з їх застосуванням продукт є екологічно чистими, тому що майже відсутні викиди в атмосферу шкідливих речовин. Мікрохвильова установка створює комфортні умови для обслуговуючого персоналу та не шкодить навколишньому середовищу.

Мета роботи. Теплоізоляційні властивості

спучених матеріалів безпосередньо визначаються їх макроструктурою. Тому метою проведення даного дослідження є визначення змін в структурі матеріалу від типу і кількості застосовуваних інгредієнтів рідкоскляної композиції.

Викладення основного матеріалу. При проведенні даного дослідження визначались середні розміри осередків матеріалу та його пористість відповідно до технічних умов СТБ 1338, 2002 – «Пенопласты жесткие полиуретановые и полиизоциануратные». Метод полягає в підрахунку кількості пір на певній геометричній площі зрізу пінопласту. Шляхом подальшого розрахунку середньої площі, займаною однією порою, визначаються її лінійні розміри.

Поперечний діаметр пір є розрахунковою величиною, що характеризує поперечний розмір усереднених пір еліпсоїдної або круглої форми, ідеально однорідного за структурою ячеїстого матеріалу, що найбільш близько відповідає реальному пінопласту по структурі і щільності.

Коефіцієнт форми пір – параметр, що відбиває ступінь витягнутості пір і визначається як відношення граничного розміру усередненої пори до її поперечного розміру.

При проведенні вимірів використовуються масштабна сітка і мікроскоп Bresser LSD 50x–2000x.

Випробування може здійснюватися на зразку будь-якої форми і розмірів, що має зрізану плоску поверхню. Для визначення поперечного діаметру осередків зріз робиться в напрямі, перпендикулярному напрямку спінювання. При оцінці витягнутості осередків робиться додатковий зріз в напрямі, паралельному спінюванню. Поперечний діаметр пір розраховується за формулою:

$$D = 2 \cdot \sqrt{\frac{S}{n \cdot \pi} \cdot \left(1 - \frac{\rho_k}{\rho_m}\right)}, \quad (1)$$

де: D – поперечний діаметр пір, мм;

S – площа зрізу на якій проводиться підрахунок пір, см^2 ;

n – число пір на площі S ;

ρ_m – щільність полімерного матеріалу – основи пінопласту, $\text{кг}/\text{м}^3$;

ρ_k – уявна щільність пінопласту, $\text{кг}/\text{м}^3$.

За остаточний результат $D_{\text{ср}}$ приймається середнє арифметичне значень діаметру пір D , отриманих в різних місцях блоку.

Коефіцієнт форми пір α після додаткового підрахунку кількості пір на деякій площі зрізу, паралельній площі спінювання, обчислюють за формулою:

$$\alpha = \frac{S_1 \cdot n}{n_1 \cdot S}, \quad (2)$$

де α – коефіцієнт форми пір;

S_1 – площа зрізу, паралельного спінюванню, на якій проводиться підрахунок пір, см^2 ;

n_1 – кількість пір на площі S_1 ;

S і n – відповідно площа і кількість пір для зрізу, перпендикулярного спінюванню.

Оцінка ступеня неоднорідності структури пінопласту робиться по відносній зміні діаметру пір в різних місцях блоку і може бути виражена як:

$$K = \frac{\Delta D_{\text{ср}}}{D_i} \cdot 100, \quad (3)$$

$$\Delta D_i = D_i - D_{\text{ср}},$$

де $\Delta D_{\text{ср}}$ – усереднене значення ΔD_i ;

D_i – індивідуальне значення D в різних місцях блоку.

Пористість ТІМ визначається за відсотковим вмістом закритих пір. Зразки для випробувань повинні мати форму куба з розмірами ребра $50 \pm 0,5$ мм та рівну поверхню без видимих дефектів комірчастої структури і слідів механічної обробки. Перед випробуваннями зразки кондиціонують впродовж 24 год. при температурі $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Розрахунок відсоткового вмісту об'єму закритих пір визначають за формулою:

$$P_3 = P_{\text{П}} - P_{\text{В}}, \quad (4)$$

де $P_{\text{В}}$ – загальний об'єм відкритих пір в зразку, %, приймається рівним об'єму водопоглинання, %;

$P_{\text{П}}$ – повний об'єм пір в зразку, %, обчислюють за формулою:

$$P_n = \left(1 - \frac{\rho_{\text{к}}}{\rho_{\text{м}}} \right) \cdot 100. \quad (5)$$

Обговорення результатів. Одержання композиційних теплоізоляційних матеріалів (ТІМ) проводилось шляхом об'ємного омонолічування, тобто одночасним спученням гранульованого наповнювача і рідкоскляного зв'язуючого під дією НВЧ випромінювання, що дозволяє запобігти усадкових явищ, утворення тріщин, осідання піни і утворення великих пір, завдяки щільній упаковці гранул, які спікаються між собою і рівномірному розподілу спученого зв'язуючого, що заповнює міжгранульний простір [12]. При приготуванні зв'язуючого як наповнювачі були використані цемент та оксид цинку, як газоутворювачі – пероксид водню та гідрокарбонат

натрію. Для отримання однорідної і відтворюваної структури до складу рідкоскляної композиції (РСК) вводили поверхнево-активну речовину (ПАР) ОП-10, що забезпечує рівномірний розподіл газоутворюючого агента і наповнювача та підвищує стійкість піни.

Основні показники макроструктури композиційних ТІМ представлені в табл. 1.

З даних таблиці 1 і рис. 1 видно, що при вмісті в РСК цементу у кількості 10 мас.ч в'язкість композиції не є достатньою, щоб надати міцність міжпоровим стінкам спученого матеріалу, тому вони руйнуються, що призводить до об'єднання пір між собою і збільшення кількості порожнеч в матеріалі. Загальна пористість таких зразків 84–85 % з них 51–52 % приходить на долю закритих пір. Поперечний діаметр пір і ступінь неоднорідності структури в цьому випадку дорівнюють 0,7–0,8 мм і 13–14 % відповідно. Найбільш рівномірна структура, як видно з рисунка, спостерігається при вмісті цементу 20 мас.ч, показники поперечного діаметру пір і ступеня неоднорідності структури мають найменші значення і складають відповідно до 0,6–0,7 мм і 12–13 %, такі зразки мають також і найбільш закритопористу структуру (54–56 %). Надлишковий вміст цементу у зв'язуючому призводить до підвищення швидкості затвердіння зв'язуючого і тиску пари виявилось недостатньо, щоб здолати затверділий каркас за усім об'ємом матеріалу, тому отримали неоднорідно спучений зразок (ступінь неоднорідності структури 12,5–13 %) з меншою пористістю (76–78 %), однак доля закритих пір в них достатньо висока 53–54 %.

У матеріалі з вмістом ZnO 5 і 7,5 мас.ч спостерігається велика кількість крупних незамкнутих пір в структурі матеріалу (загальна пористість зразків 80–83 % і лише 40–50 % складає доля закритих пір), що призводить до зниження водо- і паростійкості матеріалу, а отже, і падіння його теплофізичних властивостей. При вмісті ZnO 15 мас.ч в зразку спостерігається зниження кількості пір (загальна пористість складає 79–80 %), оскільки швидкість гелеутворення РСК перевищує швидкість пороутворення, тому вони переважно замкнуті (доля закритих пір 51–52 %). Найбільш рівномірно пори розподілені в зразку, в якому вміст ZnO становить 10 мас.ч. Це підтверджують і дані табл. 1, з яких видно, що найменші показники поперечного діаметру пір і ступеня неоднорідності структури має матеріал з використанням 10 мас.ч ZnO і складають вони відповідно 0,5–0,6 мм і 8–9 %. В таких зразках переважає закритопориста структура, їх загальна пористість 83–84 % з них 53–54 % приходить на долю закритих пір.



Таблиця 1 – Основні показники макроструктури композиційного ТІМ (усереднені значення)

Компонент		Кількість пір на 1 см ² в перпендикулярному зрізі	Кількість пір на 1 см ² в паралельному зрізі	Діаметр пір в перпендикулярному зрізі, мм	Діаметр пір в паралельному зрізі, мм	Коефіцієнт форми пір	Ступінь неоднорідності структури, %	Загальна пористість, %	Доля закритих пір, %
Цемент	10 мас.ч	46	58	0,76	0,68	0,79	13,3	84,29	51,79
	15 мас.ч	52	65	0,72	0,64	0,8	12,9	84,29	56,69
	20 мас.ч	57	70	0,67	0,61	0,81	12,4	81,43	55,83
	25 мас.ч	60	73	0,64	0,58	0,82	12,8	77,86	53,46
Оксид цинку	5 мас.ч	48	58	0,73	0,67	0,83	11,9	80,71	41,71
	7,5 мас.ч	53	64	0,7	0,64	0,83	10,2	82,43	48,93
	10 мас.ч	88	97	0,55	0,52	0,91	8,5	83,57	53,37
	15 мас.ч	65	76	0,63	0,58	0,86	10,3	79,86	51,36
Пероксид водню	5 мас.ч	94	111	0,52	0,48	0,85	7,9	80,57	52,97
	7,5 мас.ч	90	107	0,54	0,49	0,84	8,1	81,43	52,33
	10 мас.ч	88	97	0,55	0,52	0,91	8,5	83,57	53,37
	15 мас.ч	42	51	0,75	0,68	0,82	14,4	74,29	41,79
Гідрокарбонат натрію	0,5 мас.ч	98	116	0,46	0,42	0,84	7,8	65,71	36,01
	1 мас.ч	75	87	0,55	0,51	0,86	11,5	71	45,8
	3 мас.ч	56	72	0,63	0,56	0,78	13,3	70,07	52,67
	6 мас.ч	35	49	0,75	0,64	0,71	15,7	62,14	46,94
ОП-10	0 мас.ч	27	42	0,99	0,79	0,64	21,8	82,29	62,29
	0,5 мас.ч	34	52	0,88	0,71	0,65	18,4	81,79	53,49
	1 мас.ч	56	78	0,7	0,59	0,72	11,8	85,71	55,91
	2 мас.ч	88	97	0,55	0,52	0,91	8,5	83,57	53,37

Фотографії пористої структури ТІМ наведені на рис.1–5.

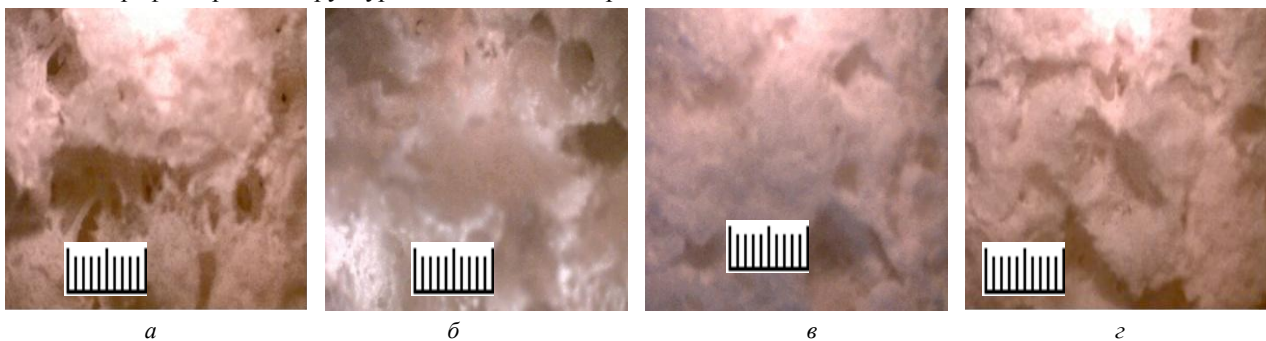


Рисунок 1 – Пориста структура ТІМ з різною кількістю цементу:

a – 10 мас.ч; *б* – 15 мас.ч; *в* – 20 мас.ч; *г* – 25 мас.ч

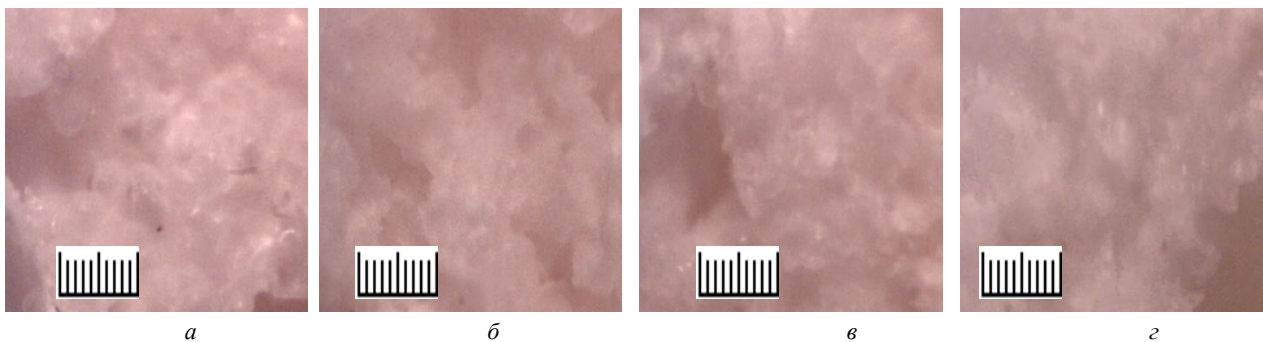


Рисунок 2 – Пориста структура ТІМ з різною кількістю оксиду цинку:

a – 5 мас.ч; *б* – 7,5 мас.ч; *в* – 10 мас.ч; *г* – 15 мас.ч

Більша кількість ZnO (~15 мас.ч) призводить до збільшення величини і поперечного діаметру пір, і ступеня неоднорідності структури, які складають 0,6–0,7 мм і 10–11 % відповідно. При кількості ZnO 5–7,5 мас.ч значення поперечного діаметру пір і ступню неоднорідності структури не значно відрізняються від зразків з 10 мас.ч наповнювача і складають відповідно 0,5–0,55 мм і 8–8,5 %, але щільність таких зразків вища (240–250 кг/м³). Це говорить про критичний вміст ZnO у зв'язуючому (9–10 мас.ч), завдяки якому система набуває в'язкість достатню для її стабілізації до початку процесу отвердження, завдяки желуючим властивостям цього наповнювача. Такий матеріал має найбільш рівномірну дрібнопористу і впорядковану структуру наряду з низькою щільністю. Усі значення коефіцієнту форми осередків менше одиниці, отже, пори в ТІМ витягнуті в напрямі, паралельному спінюванню. Причому, чим більше він наближений до одиниці тим більш круглу форму мають осередки, стінки яких відрізняються більшою міцністю. Так пори найбільш наближені до круглої форми мають зразки з 9–10 мас.ч ZnO ($K=0,9-0,92$). В інших випадках пори мають, переважно, форму еліпса.

При дослідженні пористої структури ТІМ залежно від вмісту газоутворювача виявлено, що при спінюванні РСК газоутворювач необхідно підібрати так, щоб швидкість виділення газу й росту центрів пір була дещо нижче за швидкість процесу отвердження РС. Швидке розкладання газоутворювача в малов'язкій композиції призводить до руйнування центрів зародження пір і зникнення з них газу або до отримання матеріалу із крупнопористою структурою. Виділення газу після моменту утворення гелю уже не може привести до спінювання, тому що така РСК не має плинності й не здатна до деформацій.

Як видно з наведених в табл. 1 даних і рис. 3, при кількості H₂O₂ до 10 мас.ч матеріал характеризується більш низькою пористістю (80–82 %) і високою щільністю. Найменший діаметр пір спостерігається при використанні 5 мас. ч H₂O₂ і складає 0,5–0,55 мм, а ступінь неоднорідності структури – 7,5–8 %, структура таких зразків переважно закритопориста (доля закритих пір 52–54 %). Однак зв'язуюче в цьому випадку нерівномірно розподіляється у міжгранульному просторі та його недостатньо щоб покрити всі гранули, через невелику кратність спучування. Надлишковий вміст H₂O₂ (понад 15 мас.ч) також не сприяє утворенню рівномірнопористої структури, та призводить до утворення пір великого діаметру, доля закритих пір лише 41–42 %. Це пояснюється тим, що відбувається розрив великого

числа пір і їх об'єднання між собою. В даному випадку спостерігаються найбільший діаметр пір (0,7–0,8 мм) і найбільший ступінь неоднорідності структури (14–15 %). Оптимальним вмістом H₂O₂ є 9–10 мас.ч, який дозволяє отримати матеріал в якому зв'язуюче рівномірно розподіляється у міжгранульному просторі (ступінь неоднорідності структури – 8–9 %) та має невеликий розмір пір, який дорівнює 0,5–0,6 мм. Загальна пористість таких зразків достатньо висока – 83–84 %, і переважна більшість пір замкнуті (доля закритих пір – 53–54 %).

У випадку використання як газоутворювача NaHCO₃ видно, що його кількості 0,5 мас.ч недостатньо, щоб ініціювати утворення пір, і їх число в матеріалі занадто мало (загальна пористість всього 65–67 %), щоб надати ТІМ низькі показники щільності і теплопровідності. При вмісті 3–6 мас.ч NaHCO₃ в матеріалі є присутніми нерівномірно розподілені великі пори. Поперечний діаметр пір дорівнює відповідно 0,6–0,8 мм, а ступінь неоднорідності структури 13–16 %. Такі зразки мають невелику загальну пористість 63–70 %, через переважання швидкості гелеутворення, якому сприяє підвищений вміст NaHCO₃, над швидкістю пороутворення, та як наслідок велику долю замкнутих пір (46–53 %). Матеріал з вмістом 1 мас.ч NaHCO₃ характеризується найбільш рівномірною структурою (ступінь неоднорідності структури – 11–12 %), в якій переважає велика кількість дрібних замкнутих пір (діаметр пір – 0,55–0,6 мм, доля закритих пір – 45–47 %). Чисельне значення коефіцієнту форми осередків свідчить про переважну їх витягнутість в напрямі, паралельному спінюванню. Причому у разі H₂O₂ форма осередків наближається до круглої ($K=0,8-0,9$), а у разі NaHCO₃ – до овальної ($K=0,7-0,85$), стінки таких осередків мають меншу міцність.

Вивчалась також структура матеріалів з різною кількістю ПАР. Найбільший діаметр пір спостерігається у матеріалі без використання ПАР і складає ~1 мм. Такий матеріал характеризується неоднорідною структурою (ступінь неоднорідності – 21–23 %). Загальна пористість таких зразків складає 72–74 %, причому вони мають велику кількість наскрізних порожнеч, через нестабільність спученої системи, внаслідок якої спінена композиція осідає і матеріал має високу щільність ~ 380 кг/м³.

Введення ПАР ОП–10 дозволяє стабілізувати спучену композицію, пористість зразків підвищується до 80–87 %, а поперечний діаметр пір і ступінь неоднорідності структури зменшуються. Однак кількості ОП–10 0,5–1 мас.ч недостатньо для утворення однорідної дрібнопористої структури.



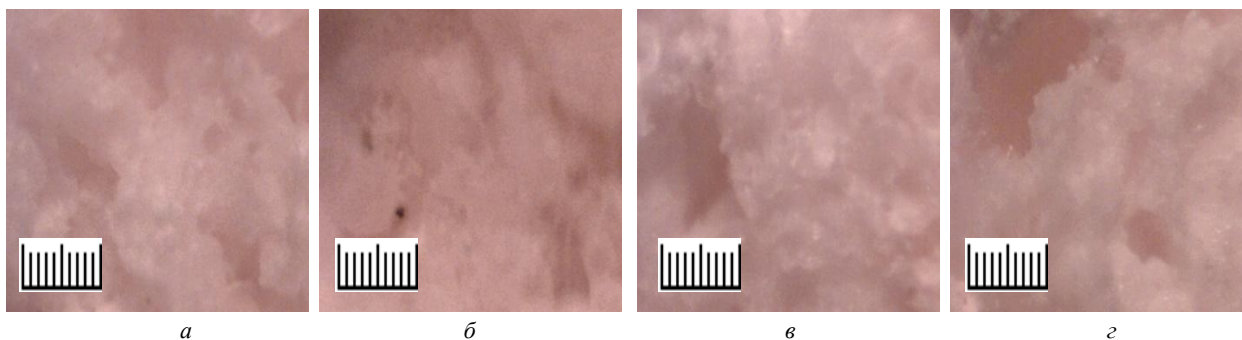


Рисунок 3 – Пориста структура ТІМ з різною кількістю перек-сиду водню: а – 5 мас.ч; б – 7,5 мас.ч; в – 10 мас.ч; г – 15 мас.ч

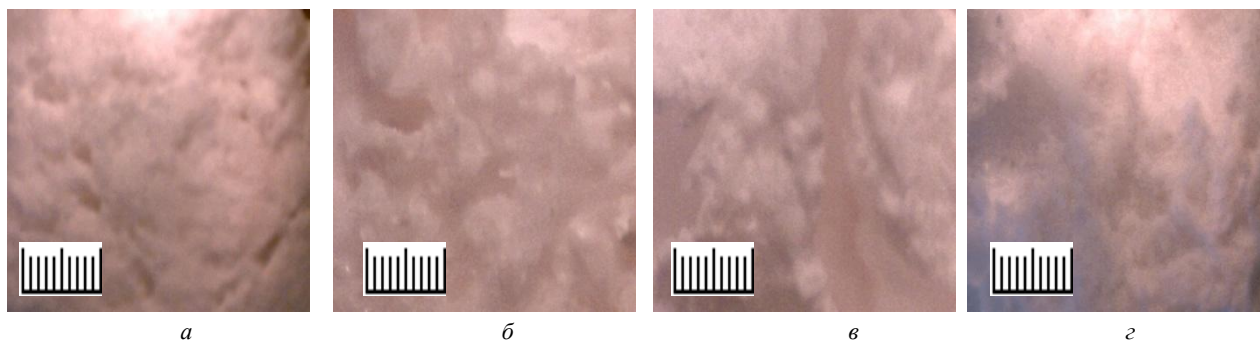


Рисунок 4 – Пориста структура ТІМ з різною кількістю гідрокарбонату натрію:

а – 0,5 мас.ч; б – 1 мас.ч; в – 3 мас.ч; г – 6 мас.ч

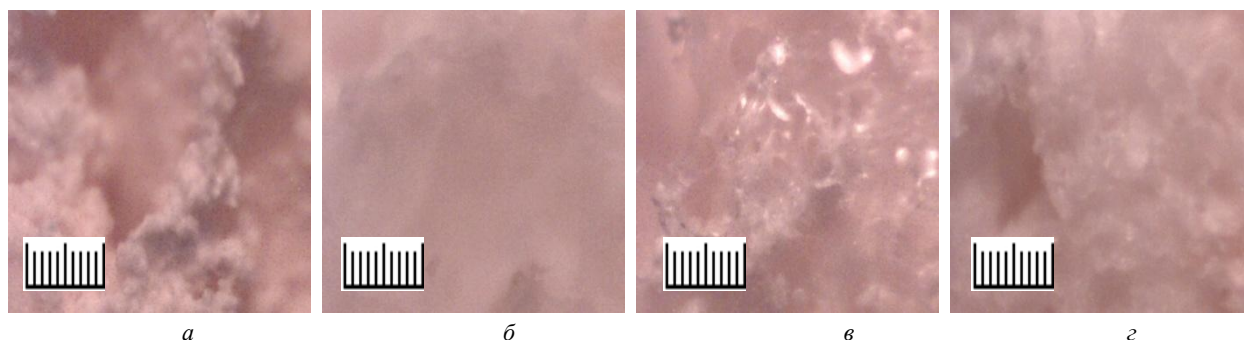


Рисунок 5 – Пориста структура ТІМ з різною кількістю ОП-10: а – без ПАР; б – 0,5 мас.ч; в – 1 мас.ч; г – 2 мас.ч

Оптимальною кількістю ОП-10 є 1,8–2 мас.ч, такий композиційний матеріал має більш рівномірну дрібнопористу структуру, за рахунок рівномірного росту пір, поперечний діаметр пір і ступінь неоднорідності структури складають в даному випадку 0,5–0,6 мм і 8–9 % відповідно. Якщо порівнювати зразки, зображені на рис. 5, при спучуванні яких використовували ОП-10, то очевидно, що більш рівномірною структурою володіє матеріал з вмістом 2 мас.ч даної ПАР. При кількості ОП-10 1 мас.ч енергія міжпорового бар'єру недостатньо висока, щоб створити міцний каркас, і відбувається дифузія парів і газів крізь міжпорові стінки, при цьому піна руйнується. Вміст ПАР у кількості ~2 мас.ч сприяє утворенню міцних адсорбційних шарів з мінімальною кількістю

наскрізних порожнеч. Відсоток закритих пір у таких зразках складає 53–54 %, при загальній їх пористості 83–84 %. До того ж тільки при використанні 1,8–2 мас.ч ОП-10 коефіцієнт форми пір має високе значення ~0,9, в інших випадках $K=0,6-0,7$, тобто переважають осередки овальної і поліедричної форми, які найменш міцні.

Висновки. На підставі проведених досліджень показано, що найбільш впорядковану структуру мають матеріали з використанням, як наповнювача оксиду цинку і як газоутворювача пероксиду водню. Встановлено, що застосування їх у кількості по 9–10 мас.ч при виробництві композиційних ТІМ забезпечує таку швидкість виділення газу й росту центрів пір, яка порівнянна із процесом отвердження РСК, що дозволяє отримати матеріали з високопоризованою (загальна пористість 83–84 %), дрібнопористою

(поперечний діаметр пір 0,5–0,6 мм), достатньо закритопористою (доля закритих пір 53–54 %) та однорідною (ступінь неоднорідності 8–9 %) структурою. Використання ПАР ОП–10, у кількості 1,8–2 мас.ч, дозволяє стабілізувати спучену систему до моменту її отвердження. Структура ТІМ, яка утворюється при даному складі РСК забезпечує високі теплоізоляційні властивості виробів з коефіцієнтом тепловідності 0,05–0,055 Вт/м·К, що задовольняє вимогам до теплоізоляційних матеріалів.

Список літератури

1. Теплоизоляционные материалы. URL: <http://www.zhastar.net/content/view/28060/15/>.
2. Теплоизоляционные материалы. Виды и свойства теплоизоляционных материалов. URL: <http://www.ref.by/refs/1/35861/1.html>.
3. Украинский рынок теплоизоляционных материалов. URL: http://aspp.com.ua/ru/press_centр/publikacii/ukrainskij_rinok_teploizoljacionnih_materialov.html
4. Производство строительных материалов. URL: <http://invest.gov.kz/ru/pages/proizvodstvo-stroitelnyh-materialov>
5. Теплоизоляция на основе полистирола: тенденции развития рынка. URL: <http://www.krovlirossia.ru/rubriki/materialy-i-tekhnologii/teploizoljacionnye-materialy/teploizoljaciya-na-osnove-polistirola-tendencii-razvitiya-rynka>
6. Горлов Ю.П. Технологии теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
7. Сидоров В.И. Использование модифицированного жидкого стекла для получения водостойких утеплителей методом холодного вспенивания. Известия вузов. Строительство, 2002. № 8. С. 27–32.
8. Зарубина Л.П. Теплоизоляция зданий и сооружений. Петербург: Материалы и технологии, 2012. 416 с.
9. Морозов А.П. Пенобетоны и другие теплоизоляционные материалы. Магнитогорск, 2008. 103 с.
10. Малявский Н.И. Щелочно – силикатный утеплитель. Свойства и химические основы производства. Российский химический журнал, 2003. Т.–4. С. 39–45.
11. Мамонтов А.В., Нефедов В.Н., Назаров И.В. и др. Микроволновые технологии: Монография. М.: ГНУ НИИ ПМТ, 2008. 308 с.
12. Rymar T., Suvorin O. The choice of the grouting method for liquid glass granulate while obtaining composite thermal insulation materials. Functional materials. Kharkov. 2020. Vol 27. № 3. P. 611 – 621. doi:<https://doi.org/10.15407/fm27.03.611>.

References (transliterated)

1. Teploizoljatsionnye materyali [Thermal insulation materials]. URL: <http://www.zhastar.net/content/view/28060/15/>.
2. Teploizoljatsionnye materyali. Vidy y svoystva teploizoljatsionnykh materyalov [Thermal insulation materials. Types and properties of thermal insulation materials]. URL: <http://www.ref.by/refs/1/35861/1.html>.
3. Ukrainskyi rynok teploizoljatsionnykh materyalov [Ukrainian market of thermal insulation materials]. URL: http://aspp.com.ua/ru/press_centр/publikacii/ukrainskij_rinok_teploizoljacionnih_materialov.html
4. Proyzvodstvo stroitelnykh materyalov [Manufacture of building materials]. URL: <http://invest.gov.kz/ru/pages/proizvodstvo-stroitelnyh-materialov>
5. Teploizoljatsiya na osnove polystyrola: tendentsyy razvityia rinka [Polystyrene-based thermal insulation: market trends]. URL: <http://www.krovlirossia.ru/rubriki/materialy-i-tekhnologii/teploizoljacionnye-materialy/teploizoljaciya-na-osnove-polistirola-tendencii-razvitiya-rynka>
6. Horlov Yu.P. Tekhnolohyy teploizoljatsionnykh y akustycheskykh materyalov y yzdelyi [Technologies of insulating and acoustic materials and products]. Moskva: Vysshaya shkola, 1989. 384 s.
7. Sydorov V.Y. Yspolzovanye modyfytsirovannoho zhydkoho stekla dlia polucheniya vodostoikykh uteplytelei metodom kholodnoho vspenyvaniya [The use of modified liquid glass to produce waterproof insulators by cold foaming]. Yzvestiya vuzov. Stroitelstvo, 2002. № 8. S. 27–32.
8. Zarubyna L. P. Teploizoljatsiya zdanyi y sooruzheniy [Thermal insulation of buildings and structures]. Peterburh: Materyali y tekhnolohyy Publ., 2012. 416 s.
9. Morozov A.P. Penobeton y druhe teploizoljatsionnye materyaly [Foam concrete and other thermal insulation materials]. Mahnytohorsk, 2008. 103 s.
10. Maliavskiy N.Y. Shchelochno – sylykatnyi uteplytel. Svoystva y khymycheskye osnovy proyzvodstva [It's alkaline – silicate insulation. Properties and chemical bases of production]. Rosyyskiy khymycheskiy zhurnal, 2003. № 4. S. 39–45.
11. Mamontov A.V., Nefedov V.N., Nazarov Y.V., Eds. Mykrovolnovyye tekhnolohyy [Microwave technology]. Monohrafyia. Moskva: HNU NYU PMT, 2008. 308 s.
12. Rymar T., Suvorin O. The choice of the grouting method for liquid glass granulate while obtaining composite thermal insulation materials. Functional materials. Kharkov. 2020. Vol 27. № 3. P. 611 – 621. doi:<https://doi.org/10.15407/fm27.03.611>.

Надійшла (received) 15.01.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Рymar Тетяна Ернстівна (Rymar Tatyana Ernstovna) – Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9724-8640>; e-mail: rymartatyana1975@gmail.com.

Суворин Олександр Вікторович (Suvorin Oleksandr Viktorovith) – доктор технічних наук, професор, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, завідувач кафедри «Хімічна інженерія та екологія»; м. Северодонецьк; Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9251-5017>; e-mail: avsuvorin@ukr.net.

Л.В. ФІРСУНІНА, В.М. АХМЕТОВА, І.Г.ЗЕЗЕКАЛО

ПРОБЛЕМИ ЗАКОЛОННИХ ПЕРЕТОКІВ В СВЕРДЛОВИНАХ З БІЧНИМИ СТОВБУРАМИ ТА ГОРИЗОНТАЛЬНИМ ВИБОЄМ

У статті проаналізовано основні причини флюїдопроявів, які виникають в свердловинах з бічними стовбурами та горизонтальним вибоєм на стадії спорудження і при експлуатації свердловин. Встановлено, що флюїдопрояви обумовлені в основному конструктивними особливостями таких свердловин. Наявність заколонних і міжпластових перетоків, в разі невчасного виявлення і ліквідації, може призвести до викидів, аварій і масштабних екологічних катастроф. Причиною більшості ускладнень на етапах будівництва та експлуатації свердловин є гідравлічний зв'язок розкритих бурінням флюїдонасичених пластів зі стовбуром, який супроводжує всі наступні періоди експлуатації свердловин. Для вирішення даного завдання необхідне проведення ремонтно-ізоляційних робіт з ліквідації заколонних перетоків на свердловинах з горизонтальними ділянками з використанням блокуючих рідин для тимчасової ізоляції перфорованої частини експлуатаційної колони. Запропоновані технологічні рішення з ліквідації міжколонних перетоків шляхом закачування блокуючих тампонуєчих складів у інтервали перетікання рідин чи газів, встановленням відсікаючих мостів для захисту продуктивних пластів від тампонажного матеріалу; проведенням ізоляційних робіт через верхню частину зони перфорації. Авторами запропоновано актуальні напрямки розвитку існуючих технологій ізоляції, з врахуванням особливостей проведення робіт у горизонтальних свердловинах, в конструкції яких використовують незацементовані хвостовики-фільтри з використанням фізико-хімічних та механічних рішень. Підібрана технологія і матеріали повинні забезпечувати заповнення складом всього пористого середовища і каналів у свердловині та присвердловинній ділянці гірських порід, а також оптимальне структуроутворення складу в технологічно прийнятні терміни.

Ключові слова: свердловина; горизонтальний вибій; заколонне перетікання; блокуючий тампонажний склад, ізолюючий розчин.

Л.В. ФІРСУНІНА, В.М. АХМЕТОВА, І.Г. ЗЕЗЕКАЛО

ПРОБЛЕМЫ ЗАКОЛОННЫХ ПЕРЕТОКОВ В СКВАЖИНАХ С БОКОВЫМИ СТОЛБИКАМИ И ГОРИЗОНТАЛЬНЫМ ЗАБОЕМ

В статье проанализированы основные причины флюидопроявлений, которые возникают в скважинах с боковыми стволами и горизонтальным забоем на стадии строительства и при эксплуатации скважин. Установлено, что флюидопроявления обусловлены в основном конструктивными особенностями таких скважин. Наличие заколонных и межпластовых перетоков, в случае несвоевременного выявления и ликвидации, может привести к выбросам, авариям и масштабным экологическим катастрофам. Причиной большинства осложнений на этапах строительства и эксплуатации скважин является гидравлическая связь раскрытых бурением флюидонасыщенных пластов со стволом, который сопровождает все последующие периоды эксплуатации скважин. Для решения данной задачи необходимо проведение ремонтно-изоляционных работ по ликвидации заколонных перетоков на скважинах с горизонтальными участками с использованием блокирующих жидкостей для временной изоляции перфорированной части эксплуатационной колонны. Предложенные технологические решения по ликвидации межколонных перетоков путем закачки блокирующих тампонирующих составов в интервалы перетекания жидкостей или газов, установлением отсекающих мостов для защиты продуктивных пластов от тампонажного материала; проведением изоляционных работ через верхнюю часть зоны перфорации. Авторами предложены актуальные направления развития существующих технологий изоляции, с учетом особенностей проведения работ в горизонтальных скважинах, в конструкции которых используются незацементированные хвостовики-фильтры с использованием физико-химических и механических решений. Подобранные технология и материалы должны обеспечивать заполнение составом всей пористой среды и каналов в скважине и прискважинной области горных пород, а также оптимальное структурообразование состава в технологически приемлемые сроки.

Ключевые слова: скважина; горизонтальный забой; заколонный переток; блокирующий тампонажный состав, изолирующий раствор.

L. V. FIRSUNINA, V. M. AKHMETOVA, I. H. ZEZEKALO

COLUMN OVERFLOWS IN WELLS WITH SIDE SHAFTS AND HORIZONTAL BOTTOM PROBLEMS

The article analyzes the main causes of fluid manifestations that occur in wells with side shafts and horizontal bottom at the stage of construction and operation of wells. It is established that the fluid manifestations are mainly due to the design features of such wells. The presence of overflow and interstratal overflows, in case of untimely detection and liquidation, can lead to emissions, accidents and large-scale environmental disasters. The cause of most complications at the stages of construction and operation of wells is the hydraulic connection of the drilled fluid-saturated formations with the wellbore, which accompanies all subsequent periods of well operation. To solve this problem, it is necessary to carry out repair and

© Л.В. Фірсуніна, В.М. Ахметова, І.Г.Зезекало, 2021

insulation works to eliminate overflow flows in wells with horizontal sections using blocking fluids for temporary insulation of the perforated part of the production string. Technological solutions for the elimination of intercolumn flows by pumping blocking tamponing compositions in the intervals of flow of liquids or gases, the installation of cut-off bridges to protect the productive layers from the cement material; carrying out insulation work through the upper part of the perforation zone. The authors propose the current directions of development of existing insulation technologies, taking into account the peculiarities of work in horizontal wells, in the construction of which use non-cemented shank-filters using physico-chemical and mechanical solutions. The selected technology and materials should ensure the filling of the entire porous medium and channels in the well and downhole section of rocks, as well as the optimal structure of the composition in a technologically acceptable time.

Keywords: well; horizontal bottom; overflows; blocking compound, insulating solution.

Стале нарощування видобутку нафти та газу на родовищах України, особливо в останні роки, відбувається за рахунок удосконалення традиційних і впровадження нових методів впливу на привибійну зону видобувних свердловин [1, 2, 3, 4].

На початок 2020 року випробувано понад 150 технологій, з яких найбільш ефективними виявилися: закінчування свердловин горизонтальним вибоєм (ГС, БГС), ОПЗ хімічними методами та гідравлічні розриви пласта (ГРП). Обсяг застосування цих методів від загального обсягу впливу на пласти склав 70 %, середній технологічний ефект у порівнянні з іншими методами зріс більш ніж в 7,5 разів.

Разом з тим, щорічне зростання в діючому фонді свердловин ГС і БГС поставив перед промисловиками ряд складних технічних задач з їх експлуатації, що потребують свого вирішення. До першочергових з них відносяться роботи з ізоляції заколонних перетоків і ділянок прориву пластових вод до горизонтальних вибоїв. У такого типу свердловинах

більшість технологічних операцій ускладнено малим діаметром хвостовика (для БГС), великою довжиною горизонтального вибою та перфорованого фільтра, положенням щодо горизонтального стовбура ділянки припливу води та конструкцією вибою.

Наявність заколонних і міжпластових перетоків, в разі невчасного виявлення і ліквідації, може призвести до викидів, аварій і масштабних екологічних катастроф. На вирішення питань усунення наслідків необхідно буде витратити значну кількість часу і коштів, а інколи це може привести до повної ліквідації свердловини. Напрямок дослідження і розвитку технологій ліквідації заколонних і міжпластових перетоків є надзвичайно важливим і перспективним.

В роботі розглянута технологія ізоляції заколонних перетоків в свердловинах з бічними стовбурами та горизонтальним вибоєм. Основні сучасні уявлення про причини флюїдопроявлень в свердловинах наведено на рис. 1.

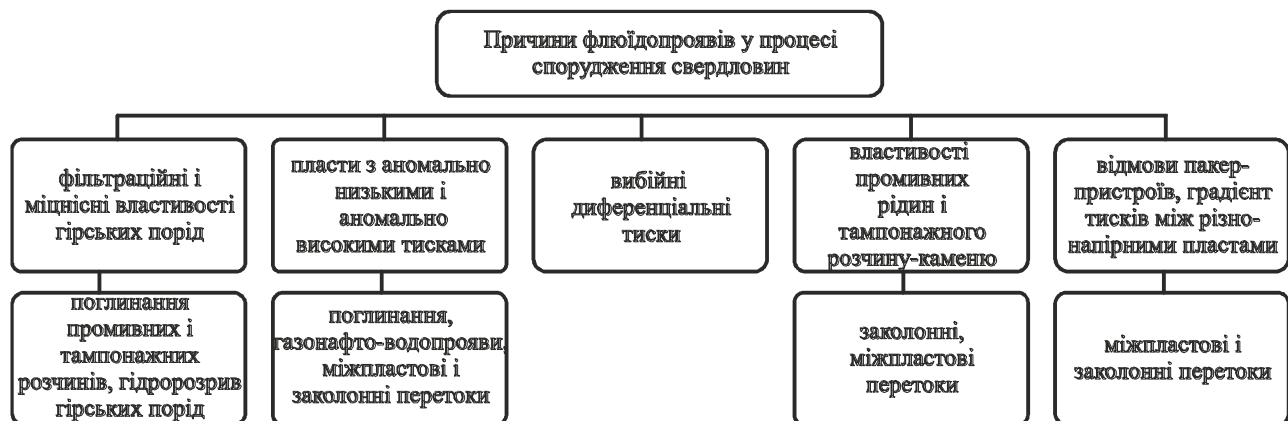


Рисунок 1 – Сучасні уявлення про причини флюїдопроявлень в свердловинах

Таким чином, причини флюїдопроявів є наслідком процесів, що відбуваються, або фактором негативного впливу на технологічні операції, що призводить до порушень технології робіт і зниження їх кінцевих показників [5, 6, 7].

Тому виявлення причин, що виникають в технологічних процесах є ключовим завданням при вирішенні проблем заколонних перетоків в свердловинах з бічними стовбурами та горизонтальним вибоєм.

Аналіз опублікованих даних показує, що від 10 % до 60 % фонду свердловин на різних газових родовищах світу мають заколонні та міжпластові перетоки.

Аналітичні дослідження та узагальнення промислового досвіду показують, що причиною більшості ускладнень на етапах будівництва та експлуатації свердловин є гідравлічний зв'язок розкритих бурінням флюїдонасичених пластів зі стовбуром, який супроводжує всі наступні періоди експлуатації

свердловин. В теорії, показником цього критерію є коефіцієнт гідропровідності пласта, який виражається рівнянням 1:

$$\frac{kh}{\mu} = \frac{Q \ln \frac{R_k}{r_{св}}}{2\pi \Delta P} \cdot \frac{\text{мкм}^2}{\text{мПа}\cdot\text{с}} \quad (1)$$

де k – коефіцієнт проникності середовища;
 h – ефективна товщина пласта;
 μ – ефективна в'язкість пластового флюїду;
 Q – витрата рідини;
 R_k – середній радіус контуру живлення;
 $r_{св}$ – радіус свердловини;
 ΔP – перепад тиску.

При дії в гідралічно зв'язаній системі «свердловина – n пластів» диференціальних тисків (репресія, депресія) у ній відбуваються нестационарні процеси гідродинамічної взаємодії, наслідком яких і стають різного роду ускладнення (поглинання, гідророзрив гірських порід, міжпластові та заколонні перетоки, газонафтоводопроводи, каверно- і обвалоутворення і т. д.), що порушують технологію та знижують показники їх якості та ефективності [6, 7]. З цього не складно зробити висновок, що основним завданням підвищення якості експлуатації свердловин, є розробка технологій ізоляції стовбура, починаючи з комплексу робіт, що розкриваються бурінням флюїдонасичених пластів, в широкому діапазоні зміни їх фільтраційних характеристик.

Накопичений досвід показує, що в умовах експлуатації свердловин довгострокова ізоляція пластів від стовбура (крім продуктивних), попереджаючи міжпластові перетоки та прорив води до фільтра, розширює область експлуатації свердловин відкритим вибоєм, досконалим за характером і ступенем розкриття, забезпечує гідродинамічні оптимальні умови видобутку вуглеводнів, а також ОПЗ, РІР, МЗН.

Таким чином, вдосконалення ізоляційних технологій, що усувають причину негативних наслідків при будівництві та експлуатації свердловин, є одним з найбільш пріоритетних напрямків науково-технічних досліджень і розробок щодо підвищення ефективності експлуатації свердловин, особливо на родовищах, які перейшли в пізню та завершальну стадії розробки.

Виникнення заколонних перетоків в бічних стовбурах обумовлено їх конструкцією (див. рис. 2). Перетікання рідини відбувається з вищого водонасиченого пласта вздовж другого стовбура та через фільтрову частину надходить в свердловину.

Найбільш поширений 2-й тип конструкцій

хвостовиків бокових стовбурів [2, 3].

Перший варіант (рис. 2) є хвостовиком, що складається з гідралічної підвіски, обсадних труб, перфорованого патрубку, цементувальної манжети та фільтрів.

Другий варіант – хвостовик підвішується на гідралічній підвісці Ніфло III. В компоновку хвостовика входить заколонний надувний пакер СМХХ-4, який відключає фільтр, що залишається відкритим для цементного розчину та закачується через цементувальну муфту (встановлену над заколонним пакером), в разі, коли проводиться цементування. Якщо пакер СМХХ-4 несправний, в повному обсязі роздувся або його розмір в робочому стані є недостатній для ефективного перекриття стовбура свердловини, створюються передумови до виникнення перетоків рідини та газу в інтервалі продуктивного пласта.

Основний спосіб, який застосовується для ліквідації заколонних перетоків в свердловині – це закачування тампонуєчих складів в інтервал перетікання. Проведення цих робіт вимагає, в одному випадку, встановлення відсікаючого цементного або піщаного моста для захисту продуктивних пластів від тампонажного матеріалу та перфорації спеціальних отворів, в іншому випадку – проведення ізоляційних робіт через верхню частину зони перфорації.

При проведенні робіт на свердловинах з горизонтальними ділянками вибою установка піщаних або цементних мостів ускладнена конструкцією свердловини, що перешкоджає утворенню суцільної пробки. Для вирішення даного завдання можливе проведення ремонтно-ізоляційних робіт з ліквідації заколонних перетоків на свердловинах з горизонтальними ділянками з використанням блокуючих рідин для тимчасової ізоляції перфорованої частини експлуатаційної колони.

Рідина, що застосовується для блокади перфорованої (не обсадженої) продуктивної зони горизонтальної ділянки стовбура свердловини на час проведення ізоляційних робіт, повинна:

- поєднуватися з пластовими флюїдами, а також розчинами та технологічними рідинами, які застосовуються при проведенні ремонту свердловини;
- мати низьку фільтрацію, забезпечуючи збереження колекторських властивостей блокованої частини пласта;
- забезпечувати надійний пуск в роботу відремонтованої свердловини;
- зберігати свої параметри протягом часу, необхідного для проведення ізоляційних робіт;

- мати регульований період розпаду;
- необхідну в'язкість, щоб забезпечити належне її прокачування через гнучку трубу.

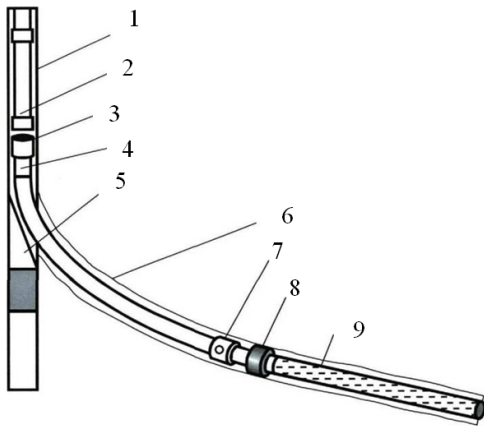


Рисунок 2 – Конструкція свердловини з боковим стовбуром при використанні заколонного пакеру або манжетного цементування:

- 1 – обсадна колона; 2 – підвіска НКТ; 3 – лійка адаптера; 4 – підвісний пакер; 5 – відхилювач; 6 – боковий стовбур; 7 – цементувальна муфта або перфорований патрубок; 8 – надувний заколонний пакер СМХХ-4 або цементувальна манжета; 9 – фільтр

Крім того, приготування блокуючої рідини має бути технологічним.

Даним вимогам відповідають наступні рідини глушіння та гідророзриву:

- розчини глушіння на вуглеводневій основі (інвертні емульсії) типу Witer (Геосінез інжиніринг), VersaPro (Schlumberger).
- гідрофобно-емульсійні розчини (ГЕР) без твердого обважнювача з густиною до 1160 кг/м^3 та з обважнювачами;
- розчини глушіння на водній основі – FloThru, DiPro (Schlumberger).

Для глушіння свердловин з пластовим тиском більшим за гідростатичний тиск з розчинів на вуглеводневій основі можна успішно використовувати вапняно-бітумні розчини (ВБР).

Для глушіння свердловин, що призначене не тільки для заповнення свердловини, але й для очищення привибійної зони, застосовують розчин триетаноламонієвої солі кубових залишків жирних кислот у чотирихлористому вуглеці CCl_4 . Ця рідина має густини в межах $1420\text{--}1490 \text{ кг/м}^3$.

Склади та параметри ізолюючих розчинів, які застосовують після глушіння свердловин, різні та підбираються для конкретних умов індивідуально [12, 13, 14, 15].

Також, як можливий варіант, для ізоляції (ліквідації) міжколонних перетоків набули значного використання цементні тампонажні розчини. Застосування цементного розчину не завжди ефективно через його низьку проникаючу здатність. Внаслідок його високої водовіддачі, на контакті з породою формується щільний фільтраційний шар, а на поверхні ізолюваних каналів нарощується «кірка» з грубих часток цементу, що перешкоджає подальшому заповненню ізолюваних каналів цементним розчином, навіть при високому тиску. Для підвищення ефективності проведення ізоляційних робіт потрібно застосування цементних розчинів з низькою водовіддачею, регульованим часом гелеутворення при зупинці його закачування та з відновленням рухливості при поновленні продавки.

Полімерні ізоляційні матеріали, за прийнятності інтервалу ізоляції менше $120\text{--}150 \text{ м}^3/\text{с}$, можливе застосування високопроникних ізоляційних розчинів на основі полімерів, кремнійорганічних матеріалів групи АКОР, водорозчинних складів типу ВТС. Дані суміші часто використовуються під час ізоляції заколонних перетоків в похило-скерованих свердловинах.

Тампонажні матеріали групи АКОР не володіють високими показниками міцності, тому при ліквідації заколонних перетоків та великому розкритті тріщин потрібно їх докріплювати цементом.

Також для проведення робіт з ізоляції заколонних перетоків можливе застосування інших складів: композицій на основі етилсилікату, виноградної кислоти, хлориду кальцію, на основі полівінілового спирту та гідрофобною кремнійорганічної рідини.

Ефективність застосування установок в процесі проведення ремонтно-ізоляційних робіт (РІР) в свердловинах з бічними стовбурами складається з:

- проведення ремонтно-ізоляційних робіт в бічних стовбурах малого діаметру, де застосування традиційного методу капітального ремонту свердловин складно або неможливо;
- проведення технологічних операцій при надмірному тиску на гирлі свердловини;
- значного скорочення часу ремонту в порівнянні з традиційним капітальним ремонтом свердловин.

Крім того, використання в якості блокуючих екранів малофільтруючих гелевих складів, здатних по закінченню певного проміжку часу переходити в рідку фазу, дозволяє зберегти колекторські властивості пласта і, як наслідок, високий дебіт свердловин.

При високій технологічній ефективності методу розробки нафтогазових багатшарових покладів, з горизонтальною конструкцією вибою, експлуатація таких свердловин через велику протяжність вибою істотно ускладнюється при РІР, ОПЗ і особливо водотогазоізоляційних операціях [2, 3, 10, 11].

Аналіз публікацій і патентне опрацювання з цієї проблематики дозволяють зробити висновок, що до теперішнього часу в цій галузі практично відсутні ефективні технології та технічні рішення. Тому, при проривах газу та води свердловини з горизонтальним вибоєм зупиняють на тривалий період або переводять в консервацію [2, 3].

На ефективність флюїдоізоляційних робіт, крім інших факторів, істотно впливає конструкція вибою. В Україні знаходять застосування наступні конструкції горизонтального вибою:

- незацементований хвостовик–фільтр (щілино-подібний);
- незацементований фільтр з дротяним намотуванням (конструкції УкрДГРІ);
- незацементований фільтр із зовнішніми роз'єднуючими пакерами (конструкції УкрДГРІ);
- зацементований перфорований хвостовик.

Пошук інформації щодо технологій та обладнання для капітального ремонту горизонтальних свердловин дозволив знайти невеликий обсяг опублікованих промислових, експериментальних робіт і патентної літератури. Найбільш цікаві публікації розглядаються нижче.

Розглянемо декілька технологічних рішень для ізоляції та обробки горизонтального стовбура свердловини:

- технологія з використанням полімер–гелевих пробок – послідовність технологічних операцій ідентична вище розглянутих патентів та має ті самі обмеження;
- технологія відключення обводненої ділянки у відкритому стовбурі свердловини з установкою надувних гідравлічних пакерів [7]

Компанія Schlumberger в [10] описує свої технології щодо обмеження водопритоку в свердловинах. Сутність технології – установка цементних ізоляційних мостів в кільцевому просторі за фільтром. На гнучкій колоні труб (ГНКТ) спускають та встановлюють в заданому інтервалі колону з прорізами (див. рис. № 3). Через перфораційні отвори у фільтрі в заколонний простір закачується менш в'язкий розчин на основі цементу. Відразу після закачування розчин схоплюється без усадки, набуваючи міцності гелю.

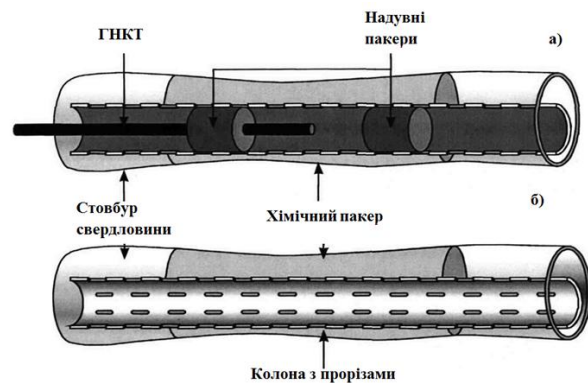


Рисунок 3. – Конструкція горизонтального вибою:
а – ГНКТ; б – колона з прорізами

В літературі зустрічаються також технології, засновані на застосуванні металевих перекивачів, але вони не розглядалися, тому що не відповідають конструкції горизонтальних вибоїв свердловин.

На закінчення відзначимо, що:

- для ізоляції окремих інтервалів горизонтального стовбура свердловин, що мають зацементований перфорований хвостовик, можливе використання вище розглянутих технологій;
- для ізоляції горизонтальних стовбурів свердловин, що мають незацементований хвостовик–фільтр, відсутні ефективні розроблені технології у вітчизняній практиці та зарубіжній.

Аналіз розглянутих інформаційних джерел дозволив відмітити наступні напрямки розвитку існуючих технологій ізоляції горизонтальних свердловин для конструкцій свердловин, що застосовують в Україні та мають не зацементований хвостовик–фільтр:

- використання блокуючих рідин;
- використання пакер–елементів;
- використання блокуючих рідин та пакерів.

Огляд вище розглянутих технологій ізоляції та обробки горизонтального стовбура свердловин, досвід РІР з ліквідації заколонних перетоків в горизонтальних свердловинах показали перспективність використання в'язких рідин для блокування продуктивного пласта. У той час, в інформаційних джерелах відсутнє посилання на можливість використання рідини з такими технологічними даними. Тому була узагальнена інформація щодо рідин, які мають фізико–хімічні властивості, близькі до вимог розроблених технологій [14, 15]:

- сумісність з пластовими рідинами та породою;
- сумісність з ізолюючим розчином;
- низьку фільтрацію в продуктивний пласт та збереження його колекторських властивостей;

- високу статичну напругу зсуву;
- тиксотропію;
- термостабільність рідини;
- можливість тривалого збереження блокуючих властивостей рідин на період ремонту;
- можливість деструкції блокуючого розчину після закінчення ремонту;
- технологічність приготування в умовах куща свердловин.

Згідно експертних оцінок, рідини гідророзриву, що мають високу в'язкість та хороші характеристики щодо відновлення проникності продуктивного пласта, найбільш повно відповідають технологічним вимогам для блокування продуктивного пласта.

Для більш обґрунтованого підходу щодо вибору тампонажних матеріалів запропонована класифікація тампонажних хімічних речовин і композицій, заснована на фізико-хімічних принципах їх впливу на середовище, з врахуванням дисперсного стану та механізму формування просторової структури в гелеутворюючих і твердих тілах. Пропонована класифікація відображає не хімічні особливості складу, а його функціональні можливості та включає чотири основні типи:

- адсорбенти – хімічні сполуки, які впливають на порові або інші поверхні;
- наповнювачі – неорганічні та органічні складові (порошкоподібні) різної дисперсності або суспензії у водних або вуглеводневих рідинах;
- гелі – системи з неорганічної або органічної твердої фази високого ступеня дисперсності з водним або не водним дисперсійним середовищем;
- тверднучі в'язучі речовини – концентровані дисперсії неорганічних і органічних речовин у водному та не водному дисперсійних середовищах, що утворюють після затвердіння міцну конденсаційно-кристалізаційнопросторову структуру по всьому об'єму матеріалу.

Обґрунтований вибір технології та матеріалів повинен забезпечувати заповнення використовуваним складом всього пористого середовища і каналів у свердловині та присвердловинній ділянці гірських порід, а також оптимальне структуроутворення складу в технологічно прийнятні терміни.

Конструкція горизонтального стовбура свердловини накладає свої специфічні особливості на технологію ізоляції окремих інтервалів і використовувані матеріали:

- висока приймальність свердловини;
- висока витрата ізоляційних матеріалів;
- збільшення часу РІР;

- можливість розшарування технологічних рідин в горизонтальному стовбурі;
- наявність перетоків технологічних рідин за фільтром у деяких конструкціях фільтрів;
- відсутність обладнання для промивання простору за фільтром;
- не відпрацювання процесу розбурювання цементних пробок і винесення шламу з горизонтального стовбура;
- складність проведення ловильних і аварійних робіт в горизонтальному стовбурі свердловини.

З врахуванням вищевказаного щодо ізоляційних матеріалів можна сформулювати наступні додаткові вимоги: сумісність з блокуючою рідиною, селективну дію матеріалу, можливість регулювання часу його гелеутворення та очікування затвердіння, можливість його прокачування по трубах малого діаметру та низька вартість ізоляційних матеріалів.

Висновки. Виконаний аналіз даних показує, що проблема за колонних і міжпластових перетоків існує в більшій частині фонду свердловин на різних родовищах України і світу. На даний час ефективного технологічного і технічного рішення не знайдено, а це призводить до того, що при проривах газу та води, свердловини доводиться зупиняти на тривалий період або взагалі переводити в консервацію. Тому вдосконалення існуючих ізоляційних технологій та розробка нових є перспективним напрямком дослідження, особливо для свердловин, які знаходяться у пізній та завершальній стадії розробки. При підборі способу ліквідації перетоків, необхідно чітко розуміти і враховувати особливості технології процесу, що обумовлені конструкцією горизонтального стовбура свердловини.

Список літератури

1. Є.І. Крижанівський, Д.Г. Чорнопиский, І.І. Палійчук, Концентрація напружень в обсадній колоні при вирізанні отвору для бічного стовбура свердловини. Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. 2019 – № 3(72) с. 18–24.
2. Коцкулич Я.С. Стан і перспективи підвищення надійності кріплення свердловин / Я.С. Коцкулич // Нафтова і газова промисловість. – 2007. – № 5. – С. 22–24.
3. Серенко І.А. Бурение на нефть и газ в США: Обзорная информация / И.А. Серенко, Н.А. Сидоров, О.А. Сурикова и др. // Нефтяная промышленность. – 1983. – Вып. 16 (55) – 104 с. – Серия: Бурение.
4. Нові методи дослідження та відновлення герметичності експлуатаційних колон газових свердловин / В.О. Росляков, Г.В. Третьяков, О.Г. Семеняка, Ю.І. Мазепа // Нафтова і газова промисловість: Науково-виробничий журнал. — К.: ТОВ «Вольф», 2011. — №4. — с.39–41.
5. Медведєв Н.Я., Сонич В.П., Мишарин В.А. и др. Анализ эффективности и перспектив применения методов воздействия на пласты. Нефтяное хозяйство. – 2001. – № 9. – с. 69–75.

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 1(5) 2021
 Edited with the demo version of
 Infix Pro PDF Editor



To remove this notice, visit:
www.iceni.com/unlock.htm

6. Поляков В.Н., Мавлютов М.Р., Алексеев Л.А. В.А. Колодкин. Технология и техника борьбе с поглощениями при строительстве скважин. – Уфа: Китап, 1998. – с. 192.
7. Поляков В.Н., Вяхирев В.И., Ипполитов В.В. Системные решения технологических проблем строительства скважин. – М.: Недра, 2003. – с. 240.
8. Александров В.С. Влияние конструкций забоя на результаты испытаний глубоких разведочных скважин. // Нефтегазовая геология, геофизика и бурение. – 1984. – № 5. – с. 49–52.
9. Габдуллин Р.Г., Ишкаев Р.К. Новые способы вторичного вскрытия пластов и конструкций забоев скважин. – Тюмень: Вектор Бук, 1998. – с. 212.
10. Диагностика и ограничение водопритоков. Компания «Шлюмберже». Нефтегазовое обозрение. – М., 2001. – с. 60.
11. Воевідко І. В. Специфіка забурювання бічного стовбура в обсадній колонії свердловини / І. В. Воевідко // Нафтогазова галузь України. – 2013. – № 2. – С. 23–26. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ngu_2013_2_8.
12. Зезекало І.Г., Мрочко М.А. Відновлення герметичності свердловин на ГКР і в підземних сховищах газу. Нафтова та газова промисловість, № 1. – 1995. – с. 6–9.
13. Зезекало І.Г., Троцький В.П. Проблеми підвищення ефективності аварійно-відновних робіт у процесі капітального ремонту свердловин. Нафтова і газова промисловість, № 3. – 1996.
14. Кітура О.М., Отришко В.Л., Зеленський В.Ю., Кичигін С.М., Сказко А.Є., Смотров М.В. Спосіб ліквідації міжколонних перетоків в газових свердловинах з використанням герметизуючого складу, що містить кременієвмісний полімерний матеріал. Науково-виробничий збірник. Питання розвитку газової промисловості України. Випуск XLIII. Харків, 2015. – с. 98–103.
15. Дячук В.В., Строгий А.Я., Хай В.В., Соколов В.П., Кустовстовський В.О. Патент № 56860 від 15.05.2003 року, бюл. №5 2003 р. Спосіб ліквідації міжколонних перетоків в газових свердловинах.
- Neftianiaia promyshlennost. – 1983. – Выр. 16 (55) – 104 s. – Seryia: Burenne.
4. Novi metody doslidzhennia ta vidnovlennia hermetichnosti ekspluatatsiinykh kolon hazovykh sverdlovyh / V.O. Rosliakov, H.V. Tretiakov, O.H. Semeniaka, Yu.I. Mazepa // Naftova i hazova promyslovist : Naukovo-vyrobnychy zhurnal. — K. : TOV «Volf», 2011. — №4. — s.39–41.
5. Medvedev N.Ia., Sonych V.P., Mysharyn V.A. y dr. Analiz efektyvnosti y perspektvy pryimeneniya metodov vozdeistviya na plasty. Neftianoe khoziaistvo. – 2001. – № 9. – s. 69–75.
6. Poliakov V.N., Mavliutov M.R., Alekseev L.A. V.A. Kolodkyn. Tekhnolohiya y tekhnika borbe s pohloshcheniamy pry stroitelstve skvazhyn. – Ufa: Kytap, 1998. – s. 192.
7. Poliakov V.N., Viakhyrev V.Y., Yppolytov V.V. Systemnye resheniya tekhnolohycheskykh problem stroitelstva skvazhyn. – M.: Nedra, 2003. – s. 240.
8. Aleksandrov V.S. Vlyiane konstruktysyi zaboia na rezultaty uspytanyi hlubokyykh razvedochnyykh skvazhyn. // Neftegazovaia heolohiya, heofyzyka y burenye. – 1984. – № 5. – s. 49–52.
9. Habdullyn R.H., Yshkaev R.K. Novyye sposoby vtorychnoho vskrytiya plastov y konstruktysyi zaboev skvazhyn. – Tiumen: Vektor Buk, 1998. – s. 212.
10. Dyahnostyka y ohranynenye vodoprytkov. Kompanyia «Shliumberzhe». Neftegazovoe obozrenye. – M., 2001. – s. 60.
11. Voievidko I. V. Spetsyfyka zaburivuvannia bichnoho stovbura v obsadnii kolonii sverdlovyh / I. V. Voievidko // Naftohazova haluz Ukrainy. – 2013. – № 2. – S. 23–26. – Rezhym dostupu: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ngu_2013_2_8.
12. Zezekalo I.H., Mrochko M.A. Vidnovlennia hermetichnosti sverdlovyh na HKR i v pidzemnykh skhovyshchakh hazu. Naftova ta hazova promyslovist, № 1. – 1995. – s. 6–9.
13. Zezekalo I.H., Trotskiy V.P. Problemy pidvyshchennia efektyvnosti avariino-vidnovnykh robot u protsesi kapitalnoho remontu sverdlovyh. Naftova i hazova promyslovist, № 3. – 1996.
14. Kitura O.M., Otrishko V.L., Zelenskiy V.Iu., Kychyhin S.M., Skazko A.E., Smotrova M.V. Sposib likvidatsii mizhkolonnykh peretokiv v hazovykh sverdlovykh z vykorystanniam hermetyzuiuchoho skladu, shcho mistyt kremniievmsniy polimerniy material. Naukovo-vyrobnychy zbirnyk. Pytannia rozvytku hazovoi promyslovosti Ukrainy. Vypusk XLIII. Kharkiv, 2015. – s. 98–103.
15. Diachuk V.V., Strohyi A.Ia., Khai V.V., Sokolov V.P., Kustovstovskiy V.O. Patent № 56860 vid 15.05.2003 roku, biul. №5 2003 r. Sposib likvidatsii mizhkolonnykh peretokiv v hazovykh sverdlovykh.

References (transliterated)

1. Іє.І. Kryzhanivskiy, D.H. Chornopyskiy, I.I. Paliichuk, Kontsentratsiia napruzhen v obsadnii kolonii pry vyziranni otvoru dlia bichnoho stovbura sverdlovyh. Rozvidka ta rozrobka naftovykh i hazovykh rodovysch. 2019 – № 3(72) s. 18–24.
2. Kotskulych Ya.S. Stan i perspektyvy pidvyshchennia nadiinosti kriplennia sverdlovyh / Ya.S. Kotskulych // Naftova i hazova promyslovist. – 2007. – № 5. – S. 22–24.
3. Serenko Y.A. Burenne na neft y haz v SShA: Obzornaia ynformatsiia / Y.A. Serenko, N.A. Sydorov, O.A. Surykova y dr. //

Надійшла (received) 25.03.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Фірсуніна Людмила Василівна (Фирсунина Людмила Васильевна, Firsunina Liudmyla) – Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», аспірантка кафедри нафтогазової інженерії та технологій навчально-наукового інституту нафти і газу; м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5985-1713>; e-mail: ludrix2@gmail.com.

Ахметова Вікторія Михайлівна (Ахметова Виктория Михайловна, Akhmetova Viktoria) – м. н. с (Львівське відділення Українського науково-дослідного інституту природних газів, м. Львів, Україна); ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4653-8573>; e-mail: akiv_18@ukr.net.

Зезекало Іван Гаврилович (Зезекало Иван Гаврилович, Zezekalo Ivan) – доктор технічних наук, професор, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», професор кафедри нафтогазової інженерії та технологій навчально-наукового інституту нафти і газу; м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9962-6905>, e-mail: 2012.nadra@gmail.com.

О. М. БОРИСЕНКО, С. М. ЛОГВИНКОВ, Г. М. ШАБАНОВА, І. А. ОСТАПЕНКО, В. М. ШУМЕЙКО

ГЕОМЕТРО–ТОПОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУБСОЛІДУСНОЇ БУДОВИ СИСТЕМИ $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$

Серед матеріалів, що привертають велику увагу з точки зору створення вогнетривких виробів з підвищеною термостійкістю можна виділити матеріали на основі композицій системи $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$. В результаті проведеного термодинамічного аналізу системи $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$ встановлено, що розбиття системи на елементарні трикутники зазнає змін у трьох температурних інтервалах: I – до температури 1537 К, II – в температурному інтервалі 1537 – 2076 К та вище температури 2076 К. Встановлено, що до температури 2076 К існує концентраційна область шпінельних фаз: алюмомагнезійна шпінель – кванділіт. Вище температури 1537 К існує концентраційна область: тіаліт – карроїт, яка відповідає вимогам до матеріалів з високою термостійкістю. Елементарний трикутник $TiO_2 - Al_2TiO_5 - MgTi_2O_5$ можна використовувати для отримання термостійких матеріалів на основі Al_2TiO_5 стабілізованого $MgTi_2O_5$. Для отримання термостійких периклазошпінельних матеріалів рекомендовано елементарний трикутник $Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4 - MgO$, у якому присутні лише сполуки з кубічною кристалічною решіткою. Таким чином, розбиття системи $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$ на елементарні трикутники і аналіз геометро–топологічних характеристик фаз системи дозволило вибрати в досліджуваній системі області складів, що володіють оптимальними властивостями для отримання матеріалів з заданими оптимальними властивостями.

Ключові слова: трикомпонентна система; субсолідусна будова; коннода; елементарний трикутник; геометро–топологічні характеристики; тіаліт, карроїт, алюмомагнезійна шпінель; кванділіт.

О. Н. БОРИСЕНКО, С. М. ЛОГВИНКОВ, Г. Н. ШАБАНОВА, И. А. ОСТАПЕНКО, В. Н. ШУМЕЙКО

ГЕОМЕТРО–ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУБСОЛИДУСНОГО СТРОЕНИЯ СИСТЕМЫ $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$

Среди материалов, которые привлекают внимание с точки зрения создания огнеупорных изделий с повышенной термостойкостью, можно выделить материалы на основе композиций системы $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$. В результате проведенного термодинамического анализа системы $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$ установлено, что разбиение системы на элементарные треугольники изменится в трех температурных интервалах: I – до температуры 1537 К, II – в температурном интервале 1537 – 2076 К и выше температуры 2076 К. Установлено, что до температуры 2076 К существует концентрационная область шпинельных фаз: алюмомагнезиевая шпинель – квандилит. Выше температуры 1537 К существует концентрационный область: титалит – карроит, которая соответствует требованиям к материалам с высокой термостойкостью. Элементарный треугольник $TiO_2 - Al_2TiO_5 - MgTi_2O_5$ можно использовать для получения термостойких материалов на основе Al_2TiO_5 стабилизированного $MgTi_2O_5$. Для получения термостойких периклазошпинельных материалов рекомендуется элементарный треугольник $Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4 - MgO$, в котором присутствуют только соединения с кубической кристаллической решеткой. Таким образом, разбиение системы $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$ на элементарные треугольники и анализ геометро–топологических характеристик фаз системы позволило выбрать в исследуемой системе области составов, которые обладают оптимальными свойствами для получения материалов с заданными оптимальными свойствами.

Ключевые слова: трехкомпонентная система; субсолидусное строение; коннода; элементарный треугольник; геометро–топологические характеристики; титалит; карроит; алюмомагнезиевая шпинель; квандилит.

O. BORYSENKO, S. LOGVINKOV, G. SHABANOVA, I. OSTAPENKO, V. SHUMEJKO

GEOMETRICAL–TOPOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE SUBSOLIDUS STRUCTURE IN THE $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$ SYSTEM

Among the materials that attract attention from the point of view of creating refractory products with increased heat resistance, one can single out materials based on compositions of the $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$ system. As a result of the thermodynamic analysis of the $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$ system, it was found that the partition of the system into elementary triangles will change in three temperature ranges: I – up to 1537 K, II – in the temperature range 1537 – 2076 K and above 2076 K. It has been established that up to a temperature of 2076 K there is a concentration range of spinel phases: magnesium aluminate spinel – quandylyte. Above 1537 K, there is a concentration range: tialite – karroite, which meets the requirements for materials with high heat resistance. The elementary triangle $TiO_2 - Al_2TiO_5 - MgTi_2O_5$ can be used to obtain heat-resistant materials based on Al_2TiO_5 stabilized by $MgTi_2O_5$. To obtain heat-resistant periclase–spinel materials, an elementary triangle $Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4 - MgO$ is recommended, in

© О. М. Борисенко, С. М. Логвінков, Г. М. Шабанова, та ін., 2021

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 1(5) 2021

Edited with the demo version of
Infix Pro PDF Editor

To remove this notice, visit:
www.iceni.com/unlock.htm



which only compounds with a cubic crystal lattice are present. Thus, the division of the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ system into elementary triangles and the analysis of the geometrical-topological characteristics of the phases of the system made it possible to select in the system under study the regions of compositions that have optimal properties for obtaining materials with the specified optimal properties.

Keywords: three-component system; subsolidus structure; connod; elementary triangle; geometrical-topological characteristics; tialite; karroite; magnesium aluminate spinel; quandilite.

Вступ. Одним з найважливіших показників високотемпературних матеріалів є термостійкість, яка характеризує здатність виробів протистояти виникаючим термічним напруженням в результаті теплових впливів. Підвищення термостійкості відомих і пошук нових термостійких вогнетривких матеріалів залишається актуальною проблемою.

Серед матеріалів, що привертають велику увагу з точки зору створення вогнетривких виробів з підвищеною термостійкістю можна виділити матеріали на основі композицій системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$.

Цінним компонентом системи є титанат алюмінію Al_2TiO_5 (тіаліт), який має високу температуру плавлення, високу хімічну стійкість до кислого середовища і силікатних розплавів, негативний в широкому діапазоні температур низький температурний коефіцієнт лінійного розширення [1–4].

Однак титанат алюмінію володіє вираженою анізотропією температурного коефіцієнта лінійного розширення в напрямку кристалографічних вісей і внаслідок цього отримання міцних виробів у спеченому стані на його основі ускладнено через виникнення механічної напруги і утворення мікротріщин під час охолодження. Ще однією причиною, що обмежує застосування титанату алюмінію є його нестабільність при тривалій експлуатації в інтервалі температур 1023 – 1473 К, що призводить до його розпаду на вихідні оксиди. Відомо [5, 6], що при використанні добавок, що утворюють з титанатом алюмінію тверді розчини або сполуки, наприклад, MgTi_2O_5 (карроїт), який має псевдобрукітову структуру, спостерігається тенденція до збільшення стабільності тіаліту.

Ще одна важлива сполука, що входить до складу системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ – це алюмо-магнезійна шпінель (MgAl_2O_4), на основі якої розроблюються матеріали з високою механічною міцністю, високою корозійною та радіаційною стійкістю. Також значний інтерес представляють шпінельні тверді розчини $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ [7–9] для розробки сучасних матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками. Кванділіт Mg_2TiO_4 має структуру типу шпінелі.

Крім тіаліту, карроїту, алюмомагнезійної шпінелі та кванділіту система $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ містить

термодинамічно стабільні фази: титанат магнію MgTiO_3 (гейкеліт) та Al_4TiO_8 , яка за даними [10] імовірно утворюється вище 2076 К під час взаємодії Al_2O_3 та Al_2TiO_5 , стабільна в дуже вузькому інтервалі температур і розкладається за температури 2114 К.

Мета роботи. Визначення на основі аналізу геометро-топологічних характеристик субсолідусної будови системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ раціональних концентраційних областей одержання термостійких матеріалів.

Виклад основного матеріалу. За методикою [11] авторами проведено термодинамічний аналіз системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ та встановлено, що розбиття системи на елементарні трикутники зазнає змін у трьох температурних інтервалах:

I – до температури 1537 К термодинамічно стабільними є сполуки: Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , MgTi_2O_5 , MgTiO_3 , Mg_2TiO_4 , MgAl_2O_4 ; співіснують такі комбінації фаз: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (1000), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ (917), $\text{MgTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (882), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (719), $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3$ (694), $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (638), $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgO}$ (500), $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$ (281), $\text{TiO}_2 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ (200), $\text{MgTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (167), $\text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$ (133), в дужках зазначені довжини коннод (L, %); система розбивається на п'ять елементарних трикутників: 1) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$, 2) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$, 3) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3$, 4) $\text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$, 5) $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$;

II – в інтервалі температур 1537 – 2076 К: вище температури 1537 К з'являється ще одна термодинамічно стабільна сполука тіаліт (Al_2TiO_5), яка вносить корективи до перебудови коннод у системі – співіснують такі комбінації фаз: $\text{MgTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (882), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (719), $\text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (694), $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (638), $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ (560), $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgO}$ (500), $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ (492), $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTiO}_3$ (488), $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (440), $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$ (281), $\text{TiO}_2 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ (200), $\text{MgTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (167), $\text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$ (133), в дужках зазначені довжини коннод (L, %); відповідно система розбивається на шість елементарних трикутників: 1) $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$, 2) $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$, 3) $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, 4) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$, 5)

$\text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$, 6) $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$;

III – вище температури 2076 К умовно враховуємо сполуку Al_4TiO_8 , яка є термодинамічно стабільною вище даної температури, відповідно до цього йде перебудова коннод системи: $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{MgO}$ (893), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (719), $\text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_4\text{TiO}_8$ (642), $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (638), $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{MgTiO}_3$ (622), $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ (560), $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgO}$ (500), $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ (492), $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (282), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_4\text{TiO}_8$ (282), $\text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (281), $\text{TiO}_2 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ (200), $\text{MgTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (167), $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{Al}_4\text{TiO}_8$ (158), $\text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$ (133), в дужках зазначені довжини коннод (L, %); що вносить значні зміни до розділення системи на елементарні трикутники: 1) $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$, 2) $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_4\text{TiO}_8$, 3) $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$, 4) $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{MgTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$, 5) $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgO}$, 6) $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$, 7) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$.

Результати розбиття системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ на елементарні трикутники відповідає правилу Курнакова [12]: $X_I = 1 + 4 = 5$, $X_{II} = 1 + 5 = 6$, $X_{III} = 1 + 6 = 7$, де X_i – кількість елементарних трикутників.

З аналізу результатів довжин коннод видно, що до температури 2076 К існує концентраційна область шпінельних фаз: алюмомагнезіальна шпінель – кванділіт ($\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$). Вище температури 1537 К існує концентраційна область: тіаліт – карроїт ($\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$), яка відповідає вимогам до матеріалів з високою термостійкістю. Вище температури 2076 К фаза Al_4TiO_8 співіснує майже зі всіма фазами системи.

Основні геометро–топологічні характеристики субсолідної будови системи та її фаз: площі елементарних трикутників, ступінь їх асиметрії (L_{\max} / L_{\min}), площа областей, в яких існують фази, ймовірність існування фаз, наведені в табл. № 1, № 2. Розрахунки виконані за методикою [12].

Таблиця 1 – Характеристика елементарних трикутників системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

№	Елементарний трикутник	Площа, %	Ступінь асиметрії
до температури 1537 К			
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$	200	5,000
2	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$	133	6,894
3	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3$	187	1,271
4	$\text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$	120	4,156
5	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$	360	2,270
Σ		1000	–
max		360	6,894
min		120	1,271
в інтервалі температур 1537 – 2076 К			
1	$\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$	112	2,800
2	$\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$	74	3,699
3	$\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	147	2,005
4	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$	187	1,271
5	$\text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$	120	4,156
6	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$	360	2,270
Σ		1000	–
max		360	4,156
min		74	1,271
вище температури 2076 К			
1	$\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$	112	2,800
2	$\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_4\text{TiO}_8$	32	4,063
3	$\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$	95	4,827
4	$\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{MgTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$	120	3,820
5	$\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgO}$	359	1,786
6	$\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$	203	3,178
7	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$	79	2,550
Σ		1000	–
max		359	4,827
min		32	1,786



Аналіз отриманих результатів показав, що до температури 2076 К найбільшу площу має елементарний трикутник $Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4 - MgO$ і у нього відзначається середня ступінь асиметрії (див. табл. № 1). Також алюмагnezіальна шпінель має найбільшу ймовірність існування (0,223). Тому в цій концентраційній області можна прогнозувати склади шихт шпінельвміщуючих вогнетривів з високими експлуатаційними характеристиками. В розглянутому елементарному трикутнику присутні лише сполуки з кубічною кристалічною решіткою, що надає їм ізотропності та, наряду з різницею у термічних коефіцієнтів лінійного розширення, – дозволяє

розраховувати на отримання матеріалів з мікротріщинуватою структурою. Саме така структура потрібна для запобігання розповсюдження тріщин та досягнення високої термостійкості.

До температури 1537 К найменшу площу має елементарний трикутник $MgTiO_3 - MgAl_2O_4 - Mg_2TiO_4$ і високий ступінь асиметрії. В температурному інтервалі 1537 – 2076 К найменшу площу має елементарний трикутник $Al_2TiO_5 - MgTi_2O_5 - MgTiO_3$ і високий ступінь асиметрії. Що вказує на необхідність застосування спеціальних технологічних прийомів масопідготовки для синтезу композиційних матеріалів в цих областях.

Таблиця 2 – Геометро–топологічні характеристики фаз системи

Сполука	Зі скількома фазами співіснує	У скількох трикутниках існує	Площа існування, S_i , %	Ймовірність існування, ω
до температури 1537 К				
Al_2O_3	4	3	520	0,172
TiO_2	2	1	200	0,067
MgO	2	1	360	0,120
$MgTi_2O_5$	3	2	333	0,111
$MgTiO_3$	4	3	440	0,147
Mg_2TiO_4	3	2	480	0,160
$MgAl_2O_4$	4	3	667	0,223
Σ			3000	1,000
max			667	0,223
min			200	0,067
в інтервалі температур 1537 – 2076 К				
Al_2O_3	3	2	334	0,111
TiO_2	2	1	112	0,037
MgO	2	1	360	0,120
$MgTi_2O_5$	3	2	186	0,062
$MgTiO_3$	5	4	528	0,176
Mg_2TiO_4	3	2	480	0,160
$MgAl_2O_4$	4	3	667	0,223
Al_2TiO_5	4	3	333	0,111
Σ			3000	1,000
max			667	0,223
min			112	0,037
вище температури 2076 К				
Al_2O_3	2	1	79	0,026
TiO_2	2	1	112	0,037
MgO	3	2	562	0,187
$MgTi_2O_5$	4	3	239	0,080
$MgTiO_3$	3	2	215	0,072
Mg_2TiO_4	3	2	479	0,160
$MgAl_2O_4$	3	2	282	0,094
Al_4TiO_8	7	6	888	0,296
Al_2TiO_5	3	2	144	0,048
Σ			3000	1,000
max			888	0,296
min			79	0,026

Елементарний трикутник, який привертає увагу, це $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$, в температурному інтервалі 1537 – 2076 К має середнє значення площі і доволі низький ступінь асиметрії. Тобто працюючи в цій концентраційній області не потрібно дотримуватися особливих умов синтезу. Цю область можна використовувати для отримання термостійких матеріалів на основі Al_2TiO_5 стабілізованого MgTi_2O_5 .

Для підвищення термостійкості корундових вогнетривів та композиційних матеріалів за його участю доцільно використовувати область елементарного трикутника $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$, у якого середнє значення площі та найменший показник ступеня асиметрії.

Отриманні розрахункові данні вище температури 2076 К, в наслідок не доведення існування сполуки Al_4TiO_8 , мають рекомендований характер та потребують наступних теоретичних та практичних досліджень.

Висновки. Таким чином, розбиття системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ на елементарні трикутники і аналіз геометро-топологічних характеристик фаз системи дозволило вибрати в досліджуваній системі області складів, що володіють оптимальними властивостями для отримання матеріалів з заданими оптимальними властивостями.

Список літератури

- Li M., Chen F., Shen Q., Zhang L. Fabrication and thermal properties of $\text{Al}_2\text{TiO}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites. *Materials Science–Poland*. 2010. Vol. 28, no. 3. P. 663–670.
- Uribe R., Baudin C. Influence of a dispersion of aluminum titanate particles of controlled size on the thermal shock resistance of alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. Vol. 86 (5). P. 846–850. doi: org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03385.x.
- Moritz K., Aneziris C. G., Hesky D., Gerlach N. Magnesium aluminate spinel ceramics containing aluminum titanate for refractory applications. *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2014. Vol. 5, no. 2. P. 125–130. doi: 10.4416/JCST2013-00037.
- Kim H. C., Lee K. S., Kweon O. S., Aneziris G. C., Kim I. J. Crack healing, reopening and thermal expansion behavior of Al_2TiO_5 ceramics at high temperature. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 27. P. 1431–1434. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.024.
- Yousefi M., Alizadeh P., Yekta B., Molaie F., Ghafoorian N., Montazerian M. Synthesis and characterization of diopside glass-ceramic matrix composite reinforced with aluminum titanate. *Ceramics International*. 2009. Vol. 35. P. 1447–1452. doi: 10.1016/j.ceramit.2008.07.20.
- Chen J. H., Yin L., Feng G., Jiang F., Zhao Q. Q., Lan S. F., Liu M. T., Zhong F. F., Huang Z. Z., Liu J. M., Hu Q., Jiang W. H. Research Progress of Magnesium Stabilized Aluminum Titanate and New Application of It in Pigment. *Journal of Modern Physics*. 2020. Vol. 11. P. 1874–1890. doi: org/10.4236/jmp.2020.111117.
- Petrova M. A., Mikirticheva G. A., Novikova A. S., Popova V. F. Spinel solid solutions in the systems $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{ZnAl}_2\text{O}_4$ and

$\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$. *Journal of Materials Research*. 1997. Vol. 12 (10). P. 2584–2588. doi: 10.1557/jmr.1997.0343.

- Ono H., Nakajima K., Agawa S., Ibuta T., Maruo R., Usui T. Formation Conditions of Ti_2O_3 , MgTi_2O_4 , Mg_2TiO_4 , and MgAl_2O_4 in Ti–Mg–Al Complex Deoxidation of Molten Iron. *Steel Research International*. 2014. Vol. 86(3). P. 241–251. doi: 10.1002/srin.201400034.
- Рытвин В. М., Перепелицын В. А., Пономаренко А. А., Гильварг С. И. Титаноглиноземистый шлак – полифункциональное техногенное сырье высокоглиноземистого состава. Часть 2. Применение шлака ферротитана для производства огнеупоров в металлургии и других отраслях промышленности. *Новые огнеупоры*. 2017. № 9. С. 16–27.
- Jung In-Ho, Eriksson G., Wu P., Pelton A. Thermodynamic modeling of the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ system and its applications to the Fe – Al – Ti – O inclusion diagram. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 49 (9). P. 1290–1297. doi: org/10.2355/isijinternational.49.1290.
- Логвинков С. М. *Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография*. Харьков: ХНЭУ, 2013. 248 с.
- Бережной А. С. *Многокомпонентные системы окислов*. Киев : Наук. думка, 1970. 544 с.

References (transliterated)

- Li M., Chen F., Shen Q., Zhang L. Fabrication and thermal properties of $\text{Al}_2\text{TiO}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites. *Materials Science–Poland*, 2010, vol. 28, no. 3, pp. 663–670.
- Uribe R., Baudin C. Influence of a dispersion of aluminum titanate particles of controlled size on the thermal shock resistance of alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, vol. 86 (5), pp. 846–850, doi: org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03385.x.
- Moritz K., Aneziris C. G., Hesky D., Gerlach N. Magnesium aluminate spinel ceramics containing aluminum titanate for refractory applications. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2014, vol. 5, no. 2, pp. 125–130, doi: 10.4416/JCST2013-00037.
- Kim H. C., Lee K. S., Kweon O. S., Aneziris G. C., Kim I. J. Crack healing, reopening and thermal expansion behavior of Al_2TiO_5 ceramics at high temperature. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, vol. 27, pp. 1431–1434, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.024.
- Yousefi M., Alizadeh P., Yekta B., Molaie F., Ghafoorian N., Montazerian M. Synthesis and characterization of diopside glass-ceramic matrix composite reinforced with aluminum titanate. *Ceramics International*, 2009, vol. 35, pp. 1447–1452, doi: 10.1016/j.ceramit.2008.07.20.
- Chen J. H., Yin L., Feng G., Jiang F., Zhao Q. Q., Lan S. F., Liu M. T., Zhong F. F., Huang Z. Z., Liu J. M., Hu Q., Jiang W. H. Research Progress of Magnesium Stabilized Aluminum Titanate and New Application of It in Pigment. *Journal of Modern Physics*, 2020, vol. 11, pp. 1874–1890, doi: org/10.4236/jmp.2020.111117.
- Petrova M. A., Mikirticheva G. A., Novikova A. S., Popova V. F. Spinel solid solutions in the systems $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{ZnAl}_2\text{O}_4$ and $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$. *Journal of Materials Research*, 1997, vol. 12 (10), pp. 2584–2588, doi: 10.1557/jmr.1997.0343.
- Ono H., Nakajima K., Agawa S., Ibuta T., Maruo R., Usui T. Formation Conditions of Ti_2O_3 , MgTi_2O_4 , Mg_2TiO_4 , and MgAl_2O_4 in Ti–Mg–Al Complex Deoxidation of Molten Iron. *Steel Research International*, 2014, vol. 86 (3), pp. 241–251, doi: 10.1002/srin.201400034.
- Rytvin V. M., Perepelitsyn V. A., Ponomarenko A. A., Gil'varg S. I. Titanoglinozemisty shlak – polifunktsional'noye tekhnogennoye



- syrye vysokoglinozemistogo sostava. Chast' 2. Primeneniye shlaka ferrotitana dlya proizvodstva ogneuporov v metallurgii i drugih otraslyakh promyshlennosti [Titanium-alumina slag – polyfunctional technogenic raw materials of high-alumina composition. Part 2. The use of ferrotitanium slag for the production of refractories in metallurgy and other industries]. *New refractories*, 2017, no. 9, pp. 16–27.
10. Jung In-Ho, Eriksson G., Wu P., Pelton A. Thermodynamic modeling of the $Al_2O_3 - Ti_2O_3 - TiO_2$ system and its applications to the Fe – Al – Ti – O inclusion diagram. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 49 (9), pp. 1290–1297, doi: [org/10.2355/isijinternational.49.1290](https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.1290).
11. Logvinkov S. M. Tverdogaznyye reaktsii obmena v tekhnologii keramiki: monografiya [Solid-phase exchange reactions in ceramics technology: monograph], Kharkiv: KhNUE, 2013, 248 p.
12. Berezhnoy A. S. Mnogokomponentnyye sistemy okislov [Multi-component oxide systems], Kiyev: Nauk. dumka, 1970, 544 p.

Надійшла (received) 15.02.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Борисенко Оксана Миколаївна (Борисенко Оксана Николаевна, Borysenko Oksana) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», докторант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2746-6797>; e-mail: onborisenko@ukr.net.

Логвінков Сергій Михайлович (Логвинков Сергей Михайлович, Logvinkov Sergii) – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, Харківський національний економічний університет ім. Семена Кузнеця, професор кафедри технологій і безпеки життєдіяльності; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5957-2386>; e-mail: Sergii.logvinkov@m.hneu.edu.ua.

Шабанова Галина Миколаївна (Шабанова Галина Николаевна, Shabanova Halyna) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7204-940X>; e-mail: gala-shabanova@ukr.net.

Остапенко Ігор Анатолійович (Остапенко Игорь Анатольевич, Ostapenko Igor) – кандидат технічних наук, генеральний директор ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод», м. Дружківка, Україна.

Шумейко Віта Миколаївна (Шумейко Вита Николаевна, Shumejko Vita) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0567-0946>; e-mail: shum-vita@ukr.net.

V.I. BULAVIN, I.N. VYUNNIK, A.V. KRAMARENKO, A.I. RUSINOV

NEAR HYDRATION OF SINGLY CHARGED MONOATOMIC IONS IN EXTREMELY DILUTED SOLUTIONS: THE EFFECT OF TEMPERATURE AND PRESSURE

The diffusion coefficient D_i^0 and the distance of translational displacement of Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cl^- and Br^- ions \bar{d} in water at 298.15 K – 423.15 K (25 K step) and pressure from 0.0981 to 784.5 MPa (98.1 MPa step) were calculated from the literature data on limiting molar electrical conductivity. The D_i^0 values for these ions increase with pressure growth from 0.0981 to 98.1 MPa at 298.15 K. Further pressure increase (up to 785 MPa) leads to decrease in D_i^0 . Temperature growth under isobaric conditions leads to an increase in D_i^0 . Parameter $(\bar{d} - r_i)$ (deviation from the Stokes–Einstein law, r_i is ion structural radius) was used as a criterion for the type of ion solvation. It is shown that Li^+ and Na^+ ions behave as cosmotropes, or positively solvated structure-forming ions having $(\bar{d} - r_i) > 0$. The Cs^+ , Cl^- , Br^- ions behave as chaotropes, or negatively solvated structure-breaking ions having $(\bar{d} - r_i) < 0$. For the K^+ ion, the $(\bar{d} - r_i)$ deviation is alternating. At 0.0981 MPa and 298.15 K, the K^+ ion is a chaotrope. But at 320 K (T_{im}) parameter $(\bar{d} - r_i) = 0$. It corresponds to the transition from negative to positive solvation. Above T_{im} at $P = \text{const}$, the K^+ ion is a cosmotrope. At 298.15 K and up to 98.1 MPa, the pressure causes the same change in the $(\bar{d} - r_i)$ deviation as the temperature. On the contrary, at 320 K and higher, the pressure affects the near hydration in the direction opposite to the temperature.

Keywords: monoatomic ions, diffusion, diffusion displacement length, positive and negative solvation

В.І. БУЛАВІН, І.М. В'ЮНИК, А.В. КРАМАРЕНКО, О.І. РУСІНОВ

БЛИЖНЯ ГІДРАТАЦІЯ ОДНОЗАРЯДНИХ ОДНОАТОМНИХ ІОНІВ У ГРАНИЧНО РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНАХ: ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ТА ТИСКУ

Коефіцієнт дифузії D_i^0 та довжина дифузійного зміщення \bar{d} іонів Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cl^- і Br^- у воді при 298,15 К – 423,15 К (шаг 25 К) і тиску від 0,0981 до 784,5 МПа (шаг 98,1 МПа) розраховані на підставі літературних даних щодо їх граничної молярної електричної провідності. Величини D_i^0 цих іонів зростають при 298,15 К зі збільшенням тиску від 0,0981 до 98,1 МПа. Подальше підвищення тиску до 785 МПа призводить до зменшення D_i^0 . Зростання температури в ізобаричних умовах призводить до збільшення D_i^0 . Параметр $(\bar{d} - r_i)$ (відхилення від закону Стокса–Ейнштейна, r_i – структурний радіус іона) використаний як критерій типу сольватації іонів. Показано, що іони Li^+ і Na^+ ведуть себе як космотропи, або позитивно сольватовані структуроутворюючі іони, для яких $(\bar{d} - r_i) > 0$. Іони Cs^+ , Cl^- і Br^- – хаотропи, або негативно сольватовані структуро-руйнуючі іони для яких $(\bar{d} - r_i) < 0$. Для іона K^+ параметр $(\bar{d} - r_i)$ є знаковимним. При 0,0981 МПа та 298,15 К іон K^+ – хаотроп, але при 320 К ($T_{\text{тран}}$) величина $(\bar{d} - r_i) = 0$. Це відповідає переходу від негативної до позитивної сольватації. Вище $T_{\text{тран}}$ при $P = \text{const}$ іон K^+ є космотропом. При 298,15 К і до 98,1 МПа тиск спричиняє таку ж зміну $(\bar{d} - r_i)$, як і температура. При 320 К і вище тиск впливає на ближню гідратацію у напрямку, протилежному дії температури.

Ключові слова: одноатомні іони, дифузія, довжина дифузійного зміщення, негативна сольватація

В.И. БУЛАВИН, И.Н. ВЬЮНИК, А.В. КРАМАРЕНКО, А.И. РУСИНОВ

БЛИЖНЯЯ ГИДРАТАЦИЯ ОДНОЗАРЯДНЫХ ОДНОАТОМНЫХ ИОНОВ В ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Коэффициент диффузии D_i^0 и длина трансляционного смещения \bar{d} ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cl^- и Br^- в воде при 298,15 К – 423,15 К (шаг 25 К) и давлении (P) 0,0981 – 784,5 МПа (шаг 98,1 МПа) рассчитаны из литературных данных по предельной молярной электрической проводимости этих ионов. Значения D_i^0 при 298,15 К с повышением P от 0,0981 до 98,1 МПа увеличиваются, при возрастании давления от 98,1 до 785 МПа уменьшаются. При $T > 298,15$ К с увеличением давления D_i^0 этих ионов уменьшается. Повышение температуры в изобарических условиях приводит к возрастанию D_i^0 . Критерием типа сольватации ионов использован знак отклонения от закона Стокса–

© V.I. Bulavin, I.N. Vyunnik, A.V. Kramarenko, A.I. Rusinov, 2021

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 1(5) 2021
 Edited with the demo version of
 Infix Pro PDF Editor

To remove this notice, visit:
www.iceni.com/unlock.htm



Эйнштейна ($\bar{d} - r_i$), где r_i – структурный радиус иона. Ионы Li^+ и Na^+ – космотропы (положительно сольватированные ($\bar{d} - r_i > 0$) ионы-структурообразователи), ионы Cs^+ , Cl^- , Br^- – хаотропы (отрицательно сольватированные ($\bar{d} - r_i < 0$) ионы – разрушители структуры). Для иона K^+ параметр ($\bar{d} - r_i$) знакопеременный. При $P = 0,0981$ МПа и $T = 298,15$ К ($\bar{d} - r_i < 0$ – ион K^+ – хаотроп. При 320 К ($T_{\text{пред}}$) величина ($\bar{d} - r_i$) = 0. Выше $T_{\text{пред}}$ при $P = \text{const}$ ион K^+ – космотроп. При 298,15 К и P до 98,1 МПа давление влияет на изменение ($\bar{d} - r_i$), как и температура. При 320 К и выше действие P противоположно действию температуры.

Ключевые слова: одноатомные ионы, диффузия, длина диффузионного смещения, отрицательная сольватация

Introduction. The study of ion solvation is one of the most important problems in the chemistry of electrolyte solutions. Both the near and far surroundings of the ion changes in the process of ionic solvation. Many properties of ions and their effect on the solvent can be explained using the concept of solvation. In studying the effect of ions on the dynamics of the closest solvent molecules, the greatest success was achieved in the study of aqueous solutions. According to the effect on the water structure, Samoilov [1] divided the ions into two groups:

- 1) ions solvated positively ($\Delta E_i = E_1 - E_2 > 0$, $\tau_i/\tau > 1$);
- 2) ions solvated negatively ($\Delta E_i = E_1 - E_2 < 0$, $\tau_i/\tau < 1$).

Samoilov [1] includes structure-making ions in the first group, and structure-breaking ions in the second group. In the development of Samoilov's views, Collins [2] (in the model of soldered spheres) proposed later the "cosmotropes" term for structure-makers. They are singly charged ions of small size (having a high charge density that firmly binds water molecules). Correspondingly, the "chaotropes" are the structure-breakers, or singly charged ions of large size having a low charge density. They bind water molecules weaker than the latter bind each other.

Today highly structured water and aqueous solutions have been studied most fully [3–6]. To study short-range solvation [3] in water, the most modern methods are involved, including molecular dynamics modeling (MDM). As a result, significant progress has been achieved, new models and mechanisms have been proposed [4–6]. At the same time, many questions are still not sufficiently developed.

Modern technologies and theories determine the conduct of research in a wide range of state parameters. However, the lack of fundamental information on the properties of water and ions in aqueous solutions in a wide range of temperatures and pressures does not allow one to predict even qualitatively the effect of pressure on the short-range hydration of ions. Known experimental data [7–11] in terms of the effect of pressure on the dynamics of water molecules closest to the ion are limited both by the range of pressures and temperatures, and by the set of electrolytes. The conclusions of these works are

contradictory [7,8,10,12]. Samoilov and co-workers [7, 8], based on the data on the density of dilute aqueous solutions of NaCl, KCl and NH_4Cl , came to the conclusion that with an increase in pressure from 0.1014 to 101.4 MPa the near hydration of Na^+ and K^+ ions increases due to the destruction of the water structure. For the NH_4^+ ion, the close-range solvation characteristic passes through a minimum. Nakahara [11], calculating the number of hydration of ions in an infinitely dilute solution of KCl at 288.15, 298.15 and 313.15 K and pressures from 0.1014 to 507 MPa, showed that they practically do not change with increasing pressure for K^+ and Cl^- ions.

According to Horn [10], an increase in pressure leads not only to the destruction of the intrinsic structure of water in solution, but also to a weakening of near hydration. Toryanik [12] came to the conclusion that ions, as well as temperature and pressure, have a destructive effect on water. He based on the results of a study of the water molecules diffusion coefficient in solutions of lithium, sodium, potassium and cesium chlorides over the temperature range 263–343 K and pressures up to 0.7 GPa.

It seems interesting to use the developed in [13, 14] and well-proven approach to determining the criteria for positive ($\bar{d} - r_i > 0$) and negative ($\bar{d} - r_i < 0$) ion solvation. It based on the deviation from the Stokes–Einstein law in the form of a difference ($\bar{d} - r_i$) and reflects the effect of temperature and pressure on the short-range hydration of monatomic ions.

The choice of the difference ($\bar{d} - r_i$) between the distance \bar{d} of the translational displacement of an ion and its structural radius r_i as a measure of the effect on the mobility of the closest solvent molecules was substantiated in [14].

Results. In this work, the diffusion coefficient and the translational displacement distance for Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cl^- and Br^- ions in water at 298.15 K–423.15 K (step 25 K) are calculated from the data on the limiting molar electrical conductivity of ions (λ_i^0) and pressures from 0.0981 to 784.5 MPa (step 98.1 MPa). The values and were calculated using the Nernst–Einstein (1) and Stokes–

Einstein (2) equations, respectively:

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F^2} \lambda_i^0 \quad (1)$$

$$\bar{d} = \frac{kT}{6\pi D_i^0 \eta_0} \quad (2)$$

In equations (1) and (2) T is the temperature, K ; R is the molar gas constant; k is the Boltzmann constant; z_i is the charge of the ion; F is the Faraday number, η_0 is the dynamic viscosity of the solvent. The quantities and η_0 necessary for the calculation by equations (1) and (2) are taken from [15, 16].

The calculated values of the diffusion coefficient and $(\bar{d} - r_i)$ parameter for six singly charged ions in water (at the temperatures and pressures indicated above) are presented in Tables 1 and 2. When calculating the $(\bar{d} - r_i)$ difference, we used the structural radii of ions according to Goldschmidt (in Å): $\text{Li}^+ = 0,78$; $\text{Na}^+ = 0,98$; $\text{K}^+ = 1,33$, $\text{Cs}^+ = 1,65$; $\text{Cl}^- = 1,81$; $\text{Br}^- = 1,96$ [17].

Table 1 data analysis show that at 298.15 K the value of the diffusion coefficient of the studied ions in water increases while the pressure growing from 0.0981 to 98.1 MPa. Further increase in pressure up to 785 MPa leads to the diffusion coefficient diminishing (Fig. 1). At temperatures above 298.15 K, it also decreases with an increase in the pressure (Table 1). An increase in temperature under isobaric conditions ($P = \text{const}$) leads to an increase in D_i^0 values.

This pressure influence on the diffusion coefficient at 298.15 K can be explained by water viscosity change [15] (Table 3). In the range of 0.0981–98.1 MPa, the viscosity of water decreases with increasing pressure, but it increases with further pressure growth. With an increase in temperature at $P = \text{const}$, the viscosity of water decreases (Table 3).

From the analysis of polybaric and polythermal $(\bar{d} - r_i)$ dependences (Table 2; Fig. 2–4), the following conclusions can be drawn:

1. Li^+ and Na^+ ions over the investigated temperature range 298.15–423.15 K and pressures 0.0981–784.5 MPa behave like kosmotropes ($(\bar{d} - r_i) > 0$). It indicates the positive hydration. It weakens with pressure growth ($\partial(\bar{d} - r_i)/\partial P < 0$) at the temperatures studied. Under isobaric conditions, as the temperature rises, the positive

hydration of the Li^+ cation weakens ($\partial(\bar{d} - r_i)/\partial P < 0$), while that of the Na^+ cation slightly increases ($\partial(\bar{d} - r_i)/\partial P > 0$).

2. Cs^+ , Cl^- , Br^- ions in the investigated temperature and pressure range behave as chaotropes ($(\bar{d} - r_i) < 0$), which indicates negative solvation, which under isothermal conditions increases with increasing pressure, while in isobaric ($P = \text{const}$) decreases with increasing temperature $\partial(\bar{d} - r_i)/\partial P > 0$.

3. The most interesting turned out to be the behavior of the K^+ ion with a change in T and P . At a saturated vapor pressure (P_{sat}) and $T = 298.15$ K, this cation behaves like a chaotrope ($(\bar{d} - r_i) < 0$). As the temperature rises, the value $(\bar{d} - r_i)$ increases and at 320 K it reaches zero. This temperature corresponds to the transition from negative to positive solvation ($T_{\text{lim}} = 320$ K). Above T_{lim} at $P = \text{const}$, the K^+ ion behaves like a kosmotrope (Fig. 2). At $T = 298.15$ K, an increase in pressure leads to a decrease in $(\bar{d} - r_i)$ parameter, which corresponds to an increase in negative solvation (Fig. 3). Polytherms $(\bar{d} - r_i) - T$ (shown in fig. 2,3) and polybars $(\bar{d} - r_i) - P$ indicate the opposite influence of T and P on the short-range solvation of the K^+ cation in water. The intersection of polytherms and polybars with a zero line allows us to determine the limiting temperatures (T_{lim}) and limiting pressures (P_{lim}) of the transition from negative to positive hydration. They are given in Table. 4.5. The transition from negative to positive hydration is also observed for the Rb^+ cation (Fig. 4), for which T_{lim} is 387 K at saturated vapour pressure.

4. From the analysis of polytherms and polybar of $(\bar{d} - r_i)$ parameter it follows that the K^+ cation behaves like a chaotrope at 298.15 K regardless of P in the pressure range 0.0981–784.5 MPa (Fig. 3). At temperatures from 298.15 K to 423.15 K, the chaotropic properties of the K^+ ion are retained at pressures above 588.6 MPa. At a temperature of 320 K and higher, the pressure acts on the near hydration in the direction opposite to the temperature. At 298.15 K and pressures up to 98.1 MPa, the pressure causes the same change $(\bar{d} - r_i)$ as the temperature. Thus, the opinion existing in the literature [18, 19] that pressure and temperature act on the structure of water in the same direction is valid in the pressure range up to 98.1 MPa at $T \leq 320$ K. At higher parameters of state, T and P have the opposite effect on near solvation.



Table 1. – Ions diffusion coefficient D_i^0 values at different temperatures and pressures

P, MPa	$D_i^0 \cdot 10^9, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$											
	298,15 K						323,15 K					
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻
0,0981	1,028	1,334	1,960	2,053	2,034	2,082	1,815	2,303	3,221	3,316	3,377	3,443
98,1	1,055	1,369	2,011	2,096	2,090	2,141	1,787	2,266	3,175	3,270	3,339	3,403
196,1	1,025	1,331	1,957	2,048	2,040	2,088	1,729	2,194	3,077	3,181	3,247	3,302
294,2	0,985	1,281	1,885	1,981	1,973	2,013	1,662	2,107	2,964	3,074	3,134	3,186
392,3	0,937	1,217	1,797	1,899	1,883	1,920	1,587	2,012	2,837	2,955	3,010	3,059
490,3	0,887	1,148	1,699	1,805	1,787	1,819	1,512	1,914	2,707	2,834	2,880	2,915
588,4	0,831	1,076	1,598	1,710	1,686	1,710	1,432	1,813	2,563	2,704	2,742	2,771
686,5	0,778	1,007	1,499	1,614	1,584	1,603	1,354	1,712	2,430	2,574	2,603	2,624
784,5	0,727	0,937	1,401	1,523	1,489	1,502	1,276	1,611	2,295	2,448	2,465	2,479

P, MPa	$D_i^0 \cdot 10^9, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$											
	348,15 K						373,15 K					
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻
0,0981	2,855	3,545	4,761	4,854	5,037	5,109	4,129	5,022	6,532	6,619	6,962	7,015
98,1	2,743	3,405	4,586	4,692	4,879	4,935	3,969	4,836	6,296	6,406	6,749	6,792
196,1	2,652	3,290	4,443	4,555	4,739	4,785	3,773	4,589	5,996	6,132	6,452	6,486
294,2	2,531	3,137	4,248	4,378	4,546	4,583	3,583	4,359	5,706	5,866	6,175	6,192
392,3	2,407	2,982	4,045	4,192	4,347	4,372	3,416	4,156	5,462	5,632	5,929	5,939
490,3	2,295	2,842	3,865	4,024	4,170	4,185	3,259	3,963	5,212	5,412	5,689	5,686
588,4	2,183	2,702	3,685	3,856	3,980	3,993	3,106	3,769	4,966	5,186	5,446	5,432
686,5	2,062	2,553	3,489	3,672	3,790	3,790	2,960	3,586	4,749	4,986	5,222	5,192
784,5	1,954	2,413	3,302	3,507	3,604	3,598	2,820	3,416	4,526	4,776	4,992	4,952

P, MPa	$D_i^0 \cdot 10^9, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$											
	398,15 K						423,15 K					
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻
0,0981	5,661	6,771	8,545	8,641	9,171	9,182	7,347	8,655	10,65	10,78	11,49	11,44
98,1	5,338	6,383	8,086	8,218	8,734	8,723	6,893	8,114	10,03	10,20	10,91	10,83
196,1	5,014	5,999	7,624	7,795	8,286	8,257	6,478	7,623	9,452	9,675	10,36	10,25
294,2	4,786	5,722	7,290	7,493	7,958	7,912	6,122	7,203	8,961	9,222	9,872	9,747
392,3	4,570	5,462	6,970	7,197	7,645	7,585	5,809	6,833	8,519	8,813	9,441	9,305
490,3	4,328	5,167	6,618	6,870	7,290	7,215	5,491	6,459	8,069	8,409	8,987	8,828
588,4	4,129	4,922	6,316	6,589	6,984	6,906	5,231	6,153	7,702	8,061	8,609	8,439
686,5	3,929	4,676	6,013	6,312	6,675	6,586	4,970	5,831	7,324	7,706	8,212	8,050
784,5	3,721	4,431	5,711	6,027	6,365	6,266	4,728	5,544	6,980	7,385	7,850	7,680

Table 2. – Parameter $(\bar{d} - r_i)$ values for ions at different temperatures and pressures

P, MPa	$(\bar{d} - r_i) \cdot 10^{10}, \text{m}$											
	298,15 K						323,15 K					
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻
0,0981	1,59	0,85	-0,08	-0,46	-0,61	-0,79	1,60	0,90	0,01	-0,35	-0,53	-0,70
98,1	1,58	0,84	-0,09	-0,46	-0,62	-0,80	1,56	0,86	-0,02	-0,37	-0,56	-0,73
196,1	1,54	0,80	-0,12	-0,49	-0,65	-0,82	1,51	0,83	-0,04	-0,41	-0,59	-0,76
294,2	1,50	0,77	-0,14	-0,52	-0,67	-0,85	1,47	0,79	-0,07	-0,43	-0,62	-0,79
392,3	1,45	0,74	-0,17	-0,55	-0,70	-0,87	1,43	0,76	-0,10	-0,47	-0,65	-0,82
490,3	1,41	0,71	-0,19	-0,58	-0,73	-0,89	1,38	0,73	-0,12	-0,50	-0,67	-0,84
588,4	1,36	0,67	-0,22	-0,61	-0,75	-0,92	1,34	0,70	-0,14	-0,53	-0,70	-0,86
686,5	1,32	0,64	-0,24	-0,64	-0,78	-0,94	1,30	0,67	-0,17	-0,55	-0,73	-0,89
784,5	1,27	0,61	-0,26	-0,67	-0,81	-0,97	1,26	0,64	-0,19	-0,59	-0,75	-0,91

P, MPa	$(\bar{d} - r_i) \cdot 10^{10}, m$											
	348,15 K						373,15 K					
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻
0,0981	1,58	0,92	0,09	-0,26	-0,47	-0,64	1,56	0,94	0,15	-0,19	-0,42	-0,58
98,1	1,53	0,88	0,05	-0,30	-0,51	-0,68	1,50	0,89	0,11	-0,24	-0,47	-0,63
196,1	1,46	0,82	0,00	-0,35	-0,56	-0,72	1,44	0,84	0,07	-0,29	-0,51	-0,67
294,2	1,43	0,81	-0,01	-0,37	-0,58	-0,74	1,39	0,80	0,03	-0,32	-0,55	-0,70
392,3	1,38	0,77	-0,04	-0,41	-0,61	-0,77	1,35	0,77	0,00	-0,36	-0,59	-0,74
490,3	1,35	0,74	-0,07	-0,44	-0,64	-0,79	1,31	0,74	-0,03	-0,39	-0,62	-0,76
588,4	1,31	0,70	-0,09	-0,47	-0,67	-0,82	1,26	0,71	-0,05	-0,43	-0,64	-0,79
686,5	1,27	0,67	-0,12	-0,50	-0,70	-0,85	1,23	0,68	-0,08	-0,46	-0,67	-0,81
784,5	1,23	0,64	-0,14	-0,53	-0,72	-0,87	1,19	0,65	-0,10	-0,48	-0,69	-0,84

P, MPa	$(\bar{d} - r_i) \cdot 10^{10}, m$											
	398,15 K						423,15 K					
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻
0,0981	1,54	0,96	0,21	-0,13	-0,38	-0,53	1,52	0,97	0,26	-0,08	-0,34	-0,48
98,1	1,46	0,89	0,15	-0,19	-0,44	-0,59	1,43	0,90	0,19	-0,15	-0,41	-0,55
196,1	1,40	0,84	0,10	-0,25	-0,49	-0,64	1,37	0,84	0,14	-0,21	-0,47	-0,60
294,2	1,35	0,80	0,07	-0,29	-0,53	-0,67	1,31	0,80	0,10	-0,26	-0,51	-0,65
392,3	1,31	0,76	0,04	-0,33	-0,56	-0,70	1,26	0,76	0,06	-0,30	-0,55	-0,68
490,3	1,26	0,73	0,01	-0,36	-0,60	-0,74	1,22	0,72	0,03	-0,34	-0,59	-0,72
588,4	1,22	0,70	-0,02	-0,40	-0,63	-0,76	1,18	0,69	0,00	-0,38	-0,62	-0,74
686,5	1,18	0,67	-0,05	-0,43	-0,65	-0,79	1,14	0,66	-0,02	-0,41	-0,65	-0,77
784,5	1,15	0,64	-0,07	-0,46	-0,68	-0,81	1,11	0,63	-0,05	-0,44	-0,67	-0,80

Table 3. –Water viscosity at different T and P [15]

P, MPa	$\eta, mPa \cdot s$					
	298,15 K	323,15 K	348,15 K	373,15 K	398,15 K	423,15 K
0,0981	0,8903	0,5471	0,3784	0,2831	0,2220	0,1832
98,1	0,8780	0,5670	0,4033	0,3025	0,2437	0,2030
196,1	0,9198	0,5978	0,4300	0,3266	0,2667	0,2230
294,2	0,9731	0,6333	0,4553	0,3516	0,2860	0,2420
392,3	1,0440	0,6761	0,4898	0,3764	0,3060	0,2610
490,3	1,1270	0,7235	0,5228	0,4021	0,3300	0,2820
588,4	1,2270	0,7789	0,5602	0,4303	0,3530	0,3020
686,5	1,3370	0,8395	0,6042	0,4590	0,3780	0,3240
784,5	1,4620	0,9084	0,6505	0,4909	0,4060	0,3470

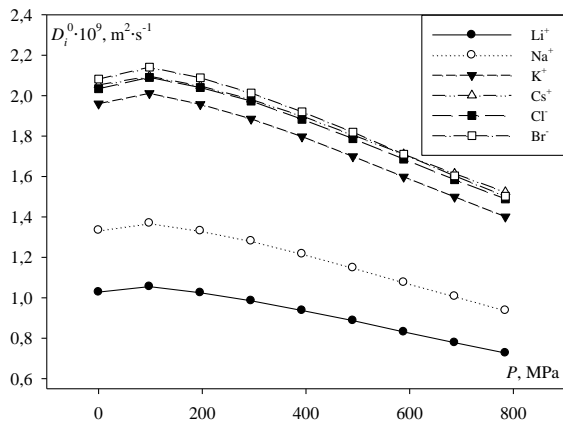


Fig. 1 Dependence of ions diffusion coefficient D_i^0 on pressure at 298.15 K

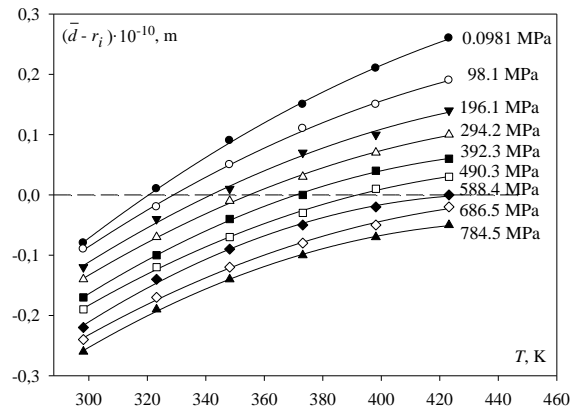


Fig. 2 Polytherms $(\bar{d} - r_i)$ for K⁺ cation in water at different pressures



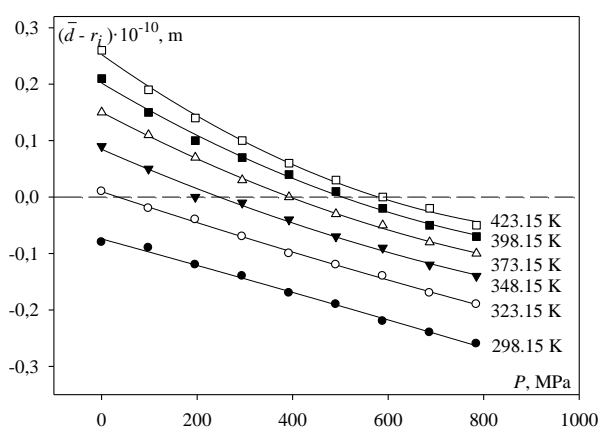


Fig. 3 Polybars $(\bar{d} - r_i)$ for K^+ cation in water at different pressures

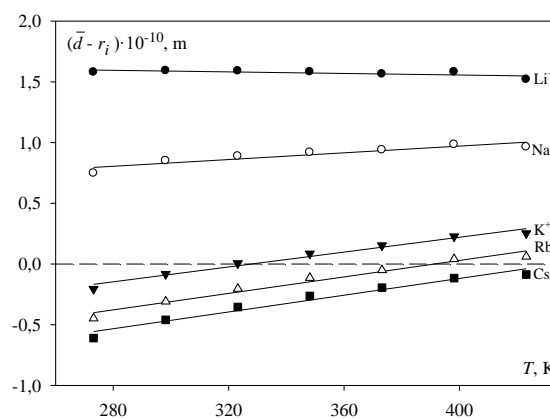


Fig. 4 Polytherms $(\bar{d} - r_i)$ for alkali metal cations in water at saturated vapor pressure

Table 4. – Temperature of transition (T_{trans}) from negative to positive hydration for K^+ cation

$P, \text{ кг/см}^2$	0,0981	98,1	196,1	294,2	392,3	490,3	588,4
$T_{trans}, \text{ K}$	≈ 320	≈ 330	≈ 348	≈ 354	≈ 373	≈ 393	≈ 423

Table 5. – Pressure of transition (P_{trans}) from negative to positive hydration for K^+ cation

$T, \text{ K}$	298,15	323,15	348,15	373,15	398,15	423,15
$P_{trans}, \text{ MPa}$	–	≈ 33	≈ 229	≈ 392	≈ 523	≈ 588

Discussion. When discussing the results of the effect of pressure and temperature on the short-range hydration of monatomic singly charged ions, the latter was considered, following [1], not as the binding of a number of solvent molecules by ions, but the effect on the mobility of water molecules in their immediate surroundings. Since we know little about the mechanism of the effect of ions on the solvent, for clarity of the model, we postulate that when a negatively solvated ion (chaotrope) is placed in water, its radius remains equal to the structural one (r_i), and the ion shifts in a characteristic time (τ) by an amount of \bar{d} less than its own radius $\bar{d} < r_i$. If the ion was acted upon by a force retarding its motion, caused only by the viscosity of the solvent, then in accordance with the Stokes–Einstein law $\bar{d} = r_i$. Consequently, a decrease in comparison with r_i indicates its additional inhibition.

An indirect confirmation of the latter is the increase with increasing temperature for negatively solvated ions (see Table 2). In this case, the value can reach the value of its structural radius (Table 2, K^+ ion at $T = 348.15$; 373.15 ; 423.15 K).

According to Samoilov [1], such an additional brake is the spatial network of H-bonds in the solvent, which inhibits (in the case of chaotrope ions,) the exchange between the H_2O molecules in the bulk and the primary

solvation shell (PSS), which actually causes a decrease. In the case of negatively solvated ions, the ion–molecule (IM) bonds are weaker than the molecule–molecule (MM) bonds [1]. In this case, the mobility of water molecules in the PSS ion is accelerated. The acceleration of water molecules by chaotropes, on the one hand, creates favorable conditions for their free movement in solution, and, on the other hand, the inhibitory effect of the network of H-bonds in the solvent. As long as the condition $(\bar{d} - r_i) < 0$ is observed for the ion, destruction of the structure will prevail near the latter, and the process of ordering of its molecules will prevail in the volume of the solvent.

In the case of kosmotrope ions $(\bar{d} - r_i) > 0$, the IM bonds are stronger than the MM bonds [2], while the mobility of water molecules in the PSS ion slows down, and the \bar{d} value increases due to the effect of the H-bond network on the exchange of water molecules. It is interesting to note the opposite effect of chaotropes and kosmotropes on the translational motion of water molecules near ions and in its volume. Acceleration of the mobility of water molecules near chaotropic ions leads to their additional deceleration by the H-bond network, and its deceleration under the influence of kosmotrope ions is accompanied, on the contrary, by a weakening of the inhibitory effect on the ion of the H-bond network.

The opposite nature of the influence of temperature and pressure on the $(\bar{d} - r_i)$ parameter as the measure of the influence of ion on the solvent is apparently associated with their different effect on short-range hydration, determined by the IM and MM interactions. In the region of low temperatures, an increase in pressure, like in temperature, has a destructive effect on the structure of water in solution, which is consistent with a change in the properties of water and aqueous solutions [10].

Our results and conclusions regarding the nature of short-range hydration of singly charged ions are consistent with the data of [20], in which a structural and dynamic study of aqueous clusters of Na^+ , K^+ , and Cs^+ ions was carried out by molecular dynamics modeling. The authors of [20] come to the conclusion that near the K^+ and Cs^+ ions there is a significant increase in the mobility of water molecules in comparison with the Na^+ ion. The increase in mobility is associated with a larger number of "bifurcate" bonds in the first hydration sphere and in the intermediate region between the hydration shells of K^+ and Cs^+ ions. In this case, according to [20], there is, as it were, a transfer of "bifurcate" bonds from the first hydration sphere to the intermediate region when moving to clusters containing a larger number of water molecules. The very presence of «bifurcate» bonds is considered in this case as defects in the network of H-bonds, which create sufficiently large singly charged ions.

Summary. Chaotropes affect the water structure like temperature growth does, while the kosmotropes influence is similar to the pressure rising effect. In contrast to the temperature growing impact, an increase in pressure leads to a weakening of short-range solvation at $T > 320 \text{ K}$.

References

1. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 183 с.
2. Collins K.D. Charge density-dependent strength of hydration and biological structure. *Biophys. J.*, 1997. V.72, № 1. P. 65–76.
3. Bulavin V. I., V'yunnik I. N., Kramarenko A. V. Kinetic solvation and electrical conductance of proton in infinitely diluted solutions of hydrogen halides in primary alcohols and in water: influence of temperature and solvent. *J. Mol. Liquids*, 2017. V. 242 . P. 1296 – 1309.
4. Захаров С. Д., Мосягина И.В. Кластерная структура воды (Обзор). – Препринт: физический ин-т им. П.Н. Лебедева РАН. М., 2011. 24 с.
5. Родникова М.Н., Чумаевский Н.А. О пространственной сетке водородных связей в жидкостях и растворах. *Ж. структур. химии*, 2006. Т. 47. Прил. S154–S151.
6. Саркисов Г.Н. Структурные модели воды. *УФН*, 2006. Т. 146. С. 833 – 845.
7. Неволлина Н.А., Самойлов О.Я., Сейфер А.Л. Зависимость ближней гидратации ионов Na^+ , K^+ и NH_4^+ от давления. *Ж. структур. химии*, 1969. Т. 10, № 2. С. 203–207.

8. Самойлов О.Я., Сейфер А.Л., Неволлина Н.А. Влияние давления на гидратацию Na^+ и K^+ в неводных растворах из данных по адиабатической сжимаемости. *Ж. структур. химии*, 1973. Т. 14, № 2. С. 360–361.
9. Самойлов О.Я. Координационное число и трансляционное движение частиц в водных растворах электролитов. *Докл. АН СССР*, 1959. Т. 126. С. 330–333.
10. Horne R.A. A modification of Walden's rule applicable to the electrical conductance of aqueous electrolytic solutions under pressure. *Nature*, 1963. V. 200. P.418–419.
11. Nakahara M., Shimizu K., Osugi J. Ionic solutions under high pressure. III. Pressure and temperature effects on the mobilities of K^+ and Cl^- ions. *Rev. Phys. Chem. Jap.*, 1972. V. 42. P.12–24.
12. Торяник А.И. Молекулярная подвижность и структура водных систем: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Москва, 1974. 46 с.
13. Bulavin V.I., V'yunnik I.M., Lazareva Y.I. Diffusion and microscopic characteristics of singly charged ion transfer in extremely diluted aqueous solutions. *Ukrainian Journal of Physics*, 2017. V. 62, № 9. P. 769–778.
14. Булавин В.І., В'юнник І.М., Крамаренко А.В., Русінов О.І., Мінаков В.О. Особливості встановлення ближньої сольватації іонів тетраалкіламонію в розчинниках з просторовою сіткою Н-зв'язків. *Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*, 2020. № 1 . С. 28–32.
15. Ларионов Э.Г. К расчету предельной электропроводности индивидуальных ионов при высоких температурах и давлениях. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, 1976. №6 С. 3–9.
16. Смоляков Б.С. Предельная эквивалентная электропроводность ионов в воде при температурах до 200 °С. *Вестн. Харьк. ун-та*, 1976. № 139: Вопросы электрохимии. С.37–39.
17. Краткий справочник физико-химических величин. / А.А. Равдель, А.М. Пономарева. Изд-во Спец. Лит., 1983. 232 с.
18. Вдовенко В.М., Гуриков Ю.В., Леггин Е.К. Термодинамика двухструктурной модели воды. I. О структуре тяжелой воды. *Ж. структур. химии*, 1966. Т.7. С. 819–824.
19. Самойлов О.Я., Носова Т.А. Структурные особенности воды. *Ж. структур. химии*, 1965. Т.6. С. 798–808.
20. Гайгер А., Родникова М.Н., Засыпкин С.А. Структурное и динамическое исследование водных кластеров ионов Na^+ , K^+ и Cs^+ . *Ж. физ. химии*, 1995. Т. 69. № 7. С. 1299–1305.

References (transliterated)

1. Samoilov O. Y. Struktura vodnyh rastvorov jelektrolitov i gidratacija ionov, USSR Acad. of Sciences Publ., Moscow, 1957. – 183 p.
2. Collins K.D. Charge density-dependent strength of hydration and biological structure. *Biophys. J.*, 1997. V.72, № 1. P. 65–76.
3. Bulavin V. I., V'yunnik I. N., Kramarenko A. V. Kinetic solvation and electrical conductance of proton in infinitely diluted solutions of hydrogen halides in primary alcohols and in water: influence of temperature and solvent. *J. Mol. Liquids*, 2017. V. 242 . P. 1296 – 1309.
4. Klasternaya struktura vody (obzor) / S.D. Zakharov, I.V. Mosyagina. Moskva: FIAN, 2011. 24 s. (Preprint).
5. Rodnikova M.N., Chumaevskiy N.A. O prostranstvennoy setke vodorodnyh svyazey v zhidkostyah i rastvorah. *Zh. strukt. himii*, 2006. Т. 47. Прил. S154–S151
6. Sarkisov G.N. Strukturnye modeli vody //Uspekhi fiz. nauk. – 2006. – Т. 146. – № 8. – С. 833 – 845.
7. Nevolina N.A., Samoilov O.Ya., Seyfer A.L. Zavisimost' blizhney gidratatsii ionov Na^+ , K^+ i NH_4^+ ot davleniya. *Zh. strukt. himii*, 1969. Т.10, № 2. S. 203–207.
8. Samoilov O.Ya., Seyfer A.L., Nevolina N.A. Vliyanie davleniya na

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 1(5) 2021

Edited with the demo version of
Infix Pro PDF Editor

To remove this notice, visit:
www.iceni.com/unlock.htm



- gidratsiyu Na⁺ i K⁺ v nevodnykh rastvorah iz dannykh po adiabaticheskoy szhimaemosti. Zh. strukt. himii, 1973. T. 14, № 2. S. 360–361.
9. Samoylov O.Ya. Koordinatsionnoe chislo i translyatsionnoe dvizhenie chastits v vodnykh rastvorah jelektrolitov. Dokl. AN SSSR, 1959. T. 126. S. 330–333.
10. Horne R.A. A modification of Walden's rule applicable to the electrical conductance of aqueous electrolytic solutions under pressure. Nature, 1963. V. 200. P. 418–419.
11. Nakahara M., Shimizu K., Osugi J. Ionic solutions under high pressure. III. Pressure and temperature effects on the mobilities of K⁺ and Cl⁻ ions. Rev. Phys. Chem. Jap., 1972. V. 42. P. 12–24.
12. Toryanik A.I. Molekulyarnaya podvizhnost' i struktura vodnykh sistem: Avtoref. dis. ... d–ra him. nauk. Moskva, 1974. 46 s.
13. Bulavin V.I., V'yunyk I.M., Lazareva Y.I. Diffusion and microscopic characteristics of singly charged ion transfer in extremely diluted aqueous solutions. Ukrainian Journal of Physics, 2017. V. 62, № 9. P. 769–778.
14. Bulavin V.I., V'yunyk I.M., Kramarenko A.V., Rusinov O.I., Minakov V.O. Osoblivosti vstanovlennya blizhnoyi solvatatsiyi ioniv tetraalkilamoniyu v rozchinnikah z prostorovoyu sitkoyu H–zv'yazkiv/ V.I. Bulavin// Visnyk Nazional'nogo technichnogo universitetu «KhPI». Serija: Khimija, khimichna tehnologija ta ekologija. 2020. №1. S. 28–32.
15. Larionov E.G. K raschetu predel'noj elektroprovodnosti individual'nykh ionov pri vysokikh temperaturah i davleniyakh // Izv. SO AN SSSR. Ser. khim., 1976. №6 S. 3–9.
16. Smolyakov B.S. Predel'naya jekvivalentnaya jelektroprovodnost' ionov v vode pri temperaturah do 200 0C. Vestn. Hark. un–ta, 1976. № 139: Voprosy elektrohimii. S. 37–39.
17. Kratkij spravochnik fiziko–khimicheskikh velichin / A.A. Ravdel', A.M. Ponomareva. Izd–vo Spez. Lit., 1983. 232 s.
18. Vdovenko V.M., Gurikov Yu.V., Legnin E.K. Termodinamika dvukhstrukturnoj modeli vody. I. O structure tyazhelej vody //Zh. Strukturn. khimii, 1966. T. 7. № 6. S. 819 – 824.
19. Samojlov O.Ya., Nosova T.A. Strukturnye osobennosti vody// Zh. Strukturn. khimii, 1965. T. 6. № 5. S. 798 – 808.
20. Gayger A., Rodnikova M.N., Zasyipkin S.A. Strukturnoe i dinamicheskoe issledovanie vodnykh klasterov ionov Na⁺, K⁺ i Cs⁺. Zh. fiz. himii, 1995. T. 69. № 7. S. 1299–1305.

Надійшла (received) 15.01.2021

Відомості про авторів/Сведения об авторах/About the Authors

Булавін Віктор Іванович (Булавин Виктор Иванович, Bulavin Viktor Ivanovich) – кандидат хімічних наук, професор НТУ «ХПІ», завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707–64–92 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3451-1613>; e–mail: bulavin@kpi.kharkov.ua.

В'юнник Іван Миколайович (Вьюнник Иван Николаевич, V'unik Ivan Nikolajevych) – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії ХНУ ім. В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707–54–83 e–mail: vladdal@gmail.com.

Крамаренко Андрій Вікторович (Крамаренко Андрей Викторович, Kramarenko Andrii Viktorovich) – старший викладач кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707–68–32; e–mail: avkramar@gmail.com.

Русінов Олександр Іванович (Русинов Александр Иванович, Rusinov Alexandr Ivanovich) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707–61–20 e–mail: supre–santa@mail.ru.

І. Г. ЗЕЗЕКАЛО, Г. А. ДУМЕНКО

ПРОБЛЕМИ ВИКОРИСТАННЯ ПНЕВМОРОЗРИВУ ДЛЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ВИДОБУТКУ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ НА ГАЗОКОНДЕНСАТНИХ РОДОВИЩАХ УКРАЇНИ

Висвітлено сучасний стан нафтогазової галузі України та можливості нарощення вуглеводневої бази через введення в розробку родовищ з ущільненими колекторами, які містять значні газові ресурси. Розглянуто окремі методи інтенсифікації роботи свердловин, які використовуються в Україні, такі як гідравлічний розрив пласта та метод GasGun. Наведено основні їх недоліки: непередбачувані ситуації розгерметизації водного горизонту, використання великих об'ємів води, утилізація технологічної води, неповний вихід рідини розриву з колектора, набухання та гідратація глинистих складових колектора, неможливість використання при надвисоких температурах і тисках. Висвітлено світові сучасні технології, основані на дії інертних газів при видобутку вуглеводнів. Проаналізовано дослідження із застосування безводних розривів порід та методи інтенсифікації з використанням інертних газів. Приведено застосування методу пневматичного розущільнення вугільних пластів в Україні з використанням топкових газів для вивільнення метану та дегазації вугільних шахт. Наведено сучасні дослідження з використання рідкого азоту та зрідженого вуглекислого газу як агентів розриву порід з низькими фільтраційно–емнісними властивостями. Наведено основні переваги використання азоту, зрідженого та надкритичного вуглекислого газу у якості агентів розущільнення колекторів. Запропоновано дослідити метод пневматичного розущільнення на різних зразках породи у лабораторних умовах з використанням різних агентів та поверхнево–активних речовин, підібрати відповідні реагенти та розробити технологію пневматичного розриву колекторів вуглеводнів як дешевшої та екологічно безпечної альтернативи існуючим методам.

Ключові слова: інтенсифікація; пневморозрив; підвищення нафтогазовіддачі; інертні газ; азот; вуглекислий газ.

І. Г. ЗЕЗЕКАЛО, А. А. ДУМЕНКО

ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПНЕВМОРАЗРЫВА ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДОБЫЧИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ НА ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ УКРАИНЫ

Освещено современное состояние нефтегазовой отрасли Украины и возможности наращивания углеводородной базы из-за введения в разработку месторождений с уплотненными коллекторами, которые содержат значительные газовые ресурсы. Рассмотрены отдельные методы интенсификации работы скважин, которые используются в Украине, такие как гидравлический разрыв пласта и метод GasGun. Приведены основные их недостатки: непредвиденные ситуации разгерметизации водного горизонта, использование больших объемов воды, утилизация технологической воды, неполный выход жидкости разрыва из коллектора, набухание и гидратация глинистых составляющих коллектора, невозможность использования при сверхвысоких температурах и давлениях. Освещены мировые современные технологии, основанные на действии инертных газов при добыче углеводородов. Проанализированы исследования по применению безводных разрывов пород и методы интенсификации с использованием инертных газов. Приведено применение метода пневморазуплотнения угольных пластов в Украине с использованием топковых газов для высвобождения метана и дегазации угольных шахт. Приведены современные исследования по использованию жидкого азота и сжиженного углекислого газа в качестве агентов разрыва пород с низкими фильтрационно–емкостными свойствами. Приведены основные преимущества использования азота, сжиженного и сверхкритического углекислого газа в качестве агентов разуплотнения коллекторов. Предложено исследовать метод пневморазуплотнения на разных образцах пород в лабораторных условиях с использованием различных агентов и поверхностно–активных веществ, подобрать соответствующие реагенты и разработать технологию пневморазрыва коллекторов углеводородов как дешевой и экологически безопасной альтернативы существующим методам.

Ключевые слова: интенсификация; пневморазрыв; повышение нефтегазоотдачи; инертные газы; азот; углекислый газ.

І. Н. ZEZEKALO, H. A. DUMENKO

PNEUMATIC FRACTURING PROBLEMS FOR HYDROCARBON FEEDSTOCK PRODUCTION INTENSIFICATION AT GAS CONDENSATE FIELDS IN UKRAINE

The current state of the oil and gas industry of Ukraine and the possibility of increasing the hydrocarbon base due to the introduction of fields with compacted reservoirs, which contain significant gas resources. Some methods of intensification of wells that are used in Ukraine, such as hydraulic fracturing and the GasGun method, are considered. Their main shortcomings are given: unforeseen situations of depressurization of the water horizon, use of large volumes of water, utilization of process water, incomplete release of rupture fluid from the reservoir, swelling and hydration of clay components of the reservoir, impossibility of use at extremely high temperatures and pressures. The world modern technologies based on the action of inert gases in hydrocarbon production are covered. Studies on the application of anhydrous rock breaks and intensification methods using inert gases are analyzed. The application of the method of pneumatic compaction of coal seams in Ukraine with the use of flue gases for the release of methane

© І. Г. Зезекало, Г. А. Думенко, 2021

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 1(5) 2021
 Edited with the demo version of
 Infix Pro PDF Editor

To remove this notice, visit:
www.iceni.com/unlock.htm



and degassing of coal mines is presented. Modern studies on the use of liquid nitrogen and liquefied carbon dioxide as fracturing agents with rocks with low filtration–capacity properties are presented. The main advantages of using nitrogen, liquefied and supercritical carbon dioxide as reservoir decompression agents are presented. It is proposed to study the method of pneumatic compaction on different samples of rocks in the laboratory using various agents and surfactants, select the appropriate reagents and develop technology for pneumatic rupture of hydrocarbon reservoirs as a cheap and environmentally friendly alternative to existing methods.

Key words: intensification; pneumatic fracturing; increased oil and gas recovery; inert gases; nitrogen; carbon dioxide.

Перспективи розвитку нафтогазової галузі України в основному пов'язуються з відкриттями нових родовищ вуглеводнів [1], а наразі – відкриттям родовищ на великих глибинах, оскільки на глибинах до 5000 м великі та крупні родовища нафти і газу вже розвідані та знаходяться на завершальних стадіях розробки. Хоча геологічний прогноз, який свого часу був виконаний для ДДЗ, полягає у тому, що близько ще 40 % вуглеводнів є ресурсним потенціалом [2], але за останні десять років не було відкрито жодного великого родовища на значній глибині, а усі відкриті родовища є дрібними чи невеликими за запасами. Тому нарощення вуглеводневого потенціалу слід розглядати через призму застосування вторинних методів підвищення нафтогазовилучення, введення ефективних технологій розробки покладів, особливо покладів з важковидобувними запасами (представлені низькопроникними колекторами). Ресурсна база газу ущільнених колекторів (газ вугільних пластів, газ центрально-басейного типу) в Україні за приблизними обрахунками складає близько 8 млрд. м³. Такі обсяги не можуть бути проігноровані та вимагають розробки заходів, спрямованих на освоєння даного перспективного ресурсу вуглеводнів.

Зниження дебітів та загалом падіння видобутку на родовищах, що знаходяться в освоєнні, спостерігається через ряд факторів: погіршення фільтраційно–емісійних характеристик колектора у привибійній зоні пласта у результаті кольтатації пласта як у процесі буріння, так і в процесі експлуатації, заводнення пласта, випадання конденсату у рідкій фазі через зниження тиску до тиску початку конденсації тощо [3, 15]. Це також призводить до необхідності проектування додаткових методів дії на пласт з метою збільшення нафто- і газовіддачі.

А отже, особливо актуальним питанням сьогодення є впровадження сучасних методів інтенсифікації роботи свердловини. Тому метою даної статті є аналітичні дослідження ефективності та доцільності застосування окремих методів інтенсифікації видобутку вуглеводнів.

Інтенсифікація видобутку вуглеводнів включає широкий спектр заходів: солянокислотну обробку, кислотні ванни, термокислотну обробку, гідравлічний розрив пласта, гідропікоструминну перфорацію, або ж комплекс цих заходів. Кожен з цих методів дії на

пласт має свої переваги і недоліки та використовується з огляду на геологічні умови та технічний стан окремо взятої свердловини.

Основним методом інтенсифікації на сьогодні є гідророзрив пласта (ГРП), за допомогою якого можна «реанімувати» свердловини та вивести їх на високі та стабільні дебіти. Але як і кожен метод, ГРП має свої недоліки: непередбачувані ситуації розгерметизації водного горизонту, розташованого поруч [4, 14], великі об'єми води, необхідні для гідророзриву, особливо при застосуванні технології обробки «slickwater», утилізація цієї технологічної води, а також неповний вихід рідини розриву на поверхню з колектора, що в разі знижує ефективність ГРП, набухання та гідратація глинистих складових колектора.

Аналогом гідророзриву є сучасна технологія GasGun, яка на противагу ГРП є більш економічно вигідним заходом з інтенсифікації роботи свердловини, але недоліком даної технології є те, що її можна застосовувати до глибин 5400 м при максимальній температурі 140 °С. Тобто при наявності надвисоких тисків і температур на площі технологія GasGun буде малоефективною.

Метою даної роботи є наукове обґрунтування та розробка методу пневморозриву вуглеводневого пласта із застосуванням інертних газів.

Застосування газоподібних агентів для розриву пласта є найбільш перспективним напрямком з удосконалення методів дії на пласт, а також є новим для України. Має ряд переваг:

- відсутність необхідності утилізації великих об'ємів технологічної води;
- дешевизна при застосуванні інертних газів;
- відсутність рідини, що лишається у колекторі після розриву;
- збільшення видобутку через вплив CO₂ на матрицю породи.

Роботи по пневморозриву пласта проводилися у межах України у 80-ті рр. ХХ століття при дегазації вугільних пластів Донбасу. Так, роботи з пневмоущільнення вугільних колекторів велися за допомогою спеціальних перфоративів, але такий метод мав ряд недоліків, основним з яких було закачування у пласт повітря, яке, з'єднуючись з метаном вугільного пласта, утворював вибухонебезпечну суміш.

Було розроблено та запатентовано [5] більш досконалий спосіб пневморозуцільнення вугільних пластів – буріння з поверхні кількох вертикальних свердловин, утворення на вибої порожнин, які утворюються вибухом чи спалюванням зарядів вибухових речовин, та наступне закачування через насосно-компресорні труби інертного газу у пласт для подальшої дегазації вугільних пластів. Даний метод не потребує використання спеціального перфоратора та проведення досліджень з метою встановлення орієнтації створюваної щілини, а також не відбувається утворення вибухонебезпечної газоповітряної суміші.

Також дана технологія є шляхом для утилізації топкових газів, що утворюються при роботі ТЕС і ТЕЦ – спалювання різних видів палива у своєму складі має CO_2 , який і може бути використаним у якості агента для дегазації вугільних пластів.

Сьогодні дослідження та використання пневморозриву проводяться у США, Канаді, Китаї та Росії.

Дослідження впливу газових агентів на систему «порода–флюїд» та їх застосування почалося ще в середині минулого століття [13].

Зокрема, у Радянському Союзі та США відбувалися дослідження методу High–Energy Gas Fracturing (HEG) ще у 1960–70-х рр. як лабораторно, так і у свердловинах [6]. Це спеціально розроблений метод імпульсного розриву з використанням пропелентів, який застосовувався у свердловинах на природний газ. При цьому відбувається численний радіальний розрив і утворені радіальні тріщини поєднуються з природними, що особливо ефективно у тріщинуватих колекторах. Використовувався цей метод для видалення забруднень у привибійній зоні пласта та збільшення проникності колектора. Від водного ГРП відрізняється більшою екологічністю, простотою у реалізації та дешевизною.

У Канаді з 80–х рр. минулого століття застосовується технологія розриву пінною сумішшю вуглекислого газу та азоту [7]. При цьому рідина для розриву являє собою суміш рідкого азоту чи вуглекислого газу, загущувача та хімічних реагентів. Після того, як рідина розриву з розклинюючим агентом надходить у пласт, рідкий інертний газ переходить у газовий стан. Цей метод особливо підходить для пластів з низьким тиском і проникністю, що чутливі до води.

У Китаї такі дослідження з газовими агентами починаються з 1985 р. спочатку в необсаджених, а потім у обсаджених свердловинах. З початком «сланцевої революції» у окремих регіонах Китаю виникла гостра необхідність у безводному розриві пластів – були розвідані великі запаси сланцевого газу (близько

31 трлн. м^3 видобувних ресурсів), але брак води та геологічні ускладнення не дозволяють розпочати масштабний видобуток. Тому до розриву залучаються інертні гази.

Так, за результатами досліджень впливу зрідженого азоту на породу було встановлено, що зразки порід, які піддавалися обробці азотом, мають більшу крихкість, більшу ступінь порушеності та більшу щільність утворених тріщин [8].

У Росії кілька років тому було розроблено технологію «Крио Фрэкинг» [9] – це вид безводного розриву пластів (сухого фрекінгу або сухого ГРП) із застосуванням зрідженого азоту.

Дана технологія заснована на синтезі двох фізичних явищ: кріостатичне розширення пластового флюїду при замерзанні в мікротріщинуватих породах на рівні матриці, з метою руйнування міжкристалічних зв'язків і висипання продуктів обробки в утворені пори, тобто процес інтенсифікації тріщин; термодинамічне розширення рідкого азоту, що замкнутий на вибої, при випаровуванні під впливом пластової температури (даний процес супроводжується інтенсивним зростанням тиску), що призводить до розвитку і розширенню тріщин у породі.

Технологія безводного розриву із застосуванням зрідженого вуглекислого газу є альтернативою традиційному ГРП при розкритті сланцевих порід, так як вони містять велику кількість глинистого матеріалу, схильного до набухання [10, 16, 17, 18]. При цьому вуглекислий газ вводиться у пласт у зрідженому вигляді, а виноситься у газоподібному стані. Це дозволяє пришвидшити виніс рідини розриву з пласта, не допустити блокування тріщин рідиною розриву, зміни змочуваності породи та погіршення фільтраційних властивостей колектора.

При використанні зрідженого CO_2 є кілька важливих переваг:

- використовується безводна фаза – рідиною розриву є 100 % рідкий діоксид вуглецю, що не закупорює пласти і тріщини;

- за рахунок теплообміну і дифузії після розриву рідкий CO_2 швидко виноситься у газовій фазі, немає залишкової рідини гідророзриву у пласті;

- у порівнянні зі звичайною рідиною розриву, час виносу скорочується, а отже вартість обладнання для виносу знижується, і не потрібне очищення винесеної рідини.

Технологія розриву з використанням надкритичного CO_2 розроблена китайським вченим Шень Чжунхоу. Використання такої рідини розриву відбувається при тиску, а часто і температурі, які



вище критичних параметрів для CO_2 . У цьому діапазоні при підвищенні тиску збільшується щільність CO_2 . При цьому властивості надкритичного CO_2 знаходяться між властивостями рідини та газу. Надкритичний CO_2 має здатність до більш швидкого масового пересування і має більш високий коефіцієнт дифузії. Перехід діоксиду вуглецю в надкритичний стан відбувається при досить низькому тиску (7,38 МПа) і температурі (31,04 °С).

Є ряд переваг у використанні надкритичного CO_2 :

- при розриві не використовується вода, це допомагає подолати чутливість глинистих мінералів до води і запобігти кольматації колекторів;

- низька в'язкість, високий коефіцієнт дифузії, поверхневий натяг близький до нуля. Тому у вузькому просторі надкритичний CO_2 може створити більш ефективні мікротріщини, перемістити метан з пор і тріщин, підвищити газовіддачу;

- низький поріг тиску руйнування порід, швидкість розриву підвищується, скорочуються терміни – спостерігається значна економія коштів;

- економія водних ресурсів – технологія не потребує наявності води;

- технологія розриву надкритичним CO_2 екологічно сприятлива, так як у пласт не вводять ніяких хімічних добавок, молекули CO_2 займають вихідний простір молекул CH_4 і захоронюються в щільних низькопроникних сланцях.

А отже, при пневморозриві окрім економічної вигоди, економії часу також може вирішуватися питання секвестрування вуглекислого газу у масиві породи [11] і зменшення його кількості у атмосфері та пом'якшення парникового ефекту.

Детальна інформація про дослідження, що пов'язані зі зрідженим азотом/вуглекислим газом і проводяться зарубіжними нафтогазовими компаніями, у відкритому доступі практично відсутні. Є лише обмежені дані про діяльність в цьому напрямку компаній «Halliburton» і «AirProducts».

Випробування даними компаніями проводились на сланцевих пластах родовищ Grundmann, Rodvelt. Основним напрямком досліджень є розрив пласта рідким азотом, в тому числі сланцевих порід, з низькими фільтраційно-смісними властивостями, у виснажених газових колекторах, в регіонах з відсутністю водних ресурсів і нерозвинутою інфраструктурою.

Аналогічні роботи проводилися агентством «RPSEA» (проект «Colorado») шляхом закачування рідкого азоту в свердловину в два етапи. Ціль проекту «Colorado» була досягнута, вплив рідкого азоту в

пласті та його здатність до розриву пласта підтвердилися. Були заплановані подальші експерименти у 2015 році з використанням обладнання зі спеціальних сталей і термоізоляційних матеріалів, результатів по цих дослідженнях поки що не виявлено.

Дослідження із застосуванням CO_2 відбувалися також у Китаї у 2019 році [12]. На прикладі 5 свердловин при польових дослідженнях було продемонстровано ефективний розрив та утворення змішаних тріщин, що об'єдналися у складні системи, та збільшення видобутку щільної нафти у 4–20 разів. При цьому CO_2 розчиняється у нафті і зменшує її в'язкість, сприяючи кращому притоку до вибоїв свердловин.

Нещодавно проектом CCS Boundary Dam та проектом CCS Petro Nova було продемонстровано вловлювання CO_2 з промислових газових відходів у масштабі мільйону тон в рік. Затрати на вловлювання можна нівелювати при використанні цього газу у якості агенту пневморозриву колекторів вуглеводнів.

Виходячи з представлених даних можна говорити не тільки про зростання інтересу нафтогазових компаній до нових технологій підвищення дебіту, але і до широкого застосування інертних газів як агентів інтенсифікації при розробці вуглеводневих родовищ.

Висновки. Підсумовуючи наведене вище, нами встановлено, що традиційний метод ГРП для розуцілення колекторів вуглеводнів має ряд важливих недоліків (дороговартісність, необхідність у великих об'ємах води, кольматація пласта при наявності глинистої фази, недоцільність використання при низьких пластових тисках, екологічні ризики). Застосування технології GusGun можливе лише у неускладнених геологічних умовах, що майже неможливо для ДДЗ, оскільки більшість свердловин буриться на значну глибину, де спостерігаються наявність АВІТ та високих температур. Дешевшою та більш екологічно безпечною альтернативою розуцілення щільних колекторів вуглеводнів може бути пневморозрив пласта з використанням інертних газів та вловлюваних димових газів, що суттєво зменшить екологічне навантаження на атмосферу.

Метою подальших досліджень поставлено опрацювання ряду невирішених питань при застосуванні пневморозриву пластів-колекторів. На наш погляд даний метод потребує розробки індивідуального підходу до кожного родовища і свердловини, та, особливо, до кожної окремо взятої геолого-промислової ситуації. Зважаючи на це, планується проведення досліджень із

застосування пневморозушлінення у лабораторних умовах на різних зразках порід, використання при даному методі поверхнево-активних речовин та інших агентів і дослідження їх впливу на нафтогазовіддачу порід, підбір реагентів та розробка й впровадження технології пневморозриву для окремо взятого родовища.

Очевидно, що межі застосування пневморозриву будуть окреслюватися створенням реальних тисків розриву пластів за допомогою сучасної техніки із забезпеченням безаварійності проведення даної операції та загалом безпечності. Тому однією із задач дослідження також є визначення ефективних меж застосування методу пневморозриву зі встановленням критично можливої глибини, визначення типу колектора, який буде найбільш ефективно піддаватися пневморозушліненню, а також визначення критичних тисків і температур, при яких даний метод буде дієвим і безпечним.

На основі отриманих результатів буде виведено підсумовуючі критерії ефективності застосування методу пневморозриву щільних порід-колекторів та рекомендацій по подальшому впровадженню даного методу у практичне застосування на нафтогазових родовищах.

Список літератури

1. Українська нафтогазова енциклопедія [Текст] : енциклопедія / ред.-упорядник В. С. Іванишин. Львів, СПОЛОМ, 2015. 604 с.: [32] табл., [10] іл.
2. Думенко Г. А. Заходи, спрямовані до нарощення вуглеводневого потенціалу України [Текст]. Теорія і практика актуальних наукових досліджень. Матеріали IV науково-практичної конференції. Ч.1. (22–23 лютого 2019 р., м. Дніпро.). Херсон : Видавничий дім «Гельветика», 2019. С. 61–63.
3. Яремійчук Р. С., Яремійчук Я. С. Освоєння свердловин : довідник. Львів : Центр Європи, 2007. 367 с.
4. Прогресс Технологий. Фрекинг или гидроразрыв пласта: технология, история, оборудование. URL: <https://proteh.org/articles/09042015-freking-ili-gidrorazryv-plasta-tehno/> (дата звернення: 20.02.2019).
5. Гошовський С. В. Зезекало І. Г., Пасічник В. Д. Пат. 48284, Україна. Спосіб пневморозушлінення вугільних пластів. 2010.
6. Weiyu Yang, Chunhu Zhou, Fadong Qin, Dang Li. High-Energy Gas Fracturing (HEGF) Technology: Research and Application. *Society of Petroleum Engineers*, 1992. P. 285.
7. Zifeng Li, Hongfang Xu, Chaoyue Zhang. Liquid nitrogen gasification fracturing technology for shale gas development. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 138 (2016). p. 253–256.
8. Feng Gao, Chengzheng Cai, Yugui Yang. Experimental research on rock fracture failure characteristics under liquid nitrogen cooling conditions. *Results in Physics*, V. 9, 2018. p. 252–262.
9. Инновации и изобретения: Криво фрекинг – ГПП без воды. URL: <http://xn--80ayfipd.xn--p1ai/novosti/innovacii-izobreteniya-kriov-freking.html> (дата звернення: 23.02.2019).

10. Циу Пин. Разработка методики выбора технологий гидравлического разрыва пласта для добычи сланцевого газа: диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук: 25.00.17. Москва, 2017. 167 с.
11. Кауфман. Л.Л., Кулдыраев Н. И., Лысиков Б. А. Добыча сланцевого газа: обзор зарубежного опыта [монография] / под. общ. ред. Л. Л. Кауфмана. Донецк : Донбасс, 2011. 262 с.: рис.
12. X. Song, Y. Guo, J. Zhang. Fracturing with Carbon Dioxide: From Microscopic Mechanism to Reservoir Application. *Joule*, V. 3, 2019. P. 1913–1926.
13. Bullen, R.S.; Lillies, A.T. (to L HB Investment Inc). Carbon dioxide fracturing process and apparatus. US Patent 4,374,545. 22 Feb 1983. Priority date 28 Sep 1981, Canada , в р . PAT – APPL – 337743.
14. Кочергин М.А. Технологические подходы к разработке ресурсов сланцевого газа / М.А. Кочергин // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник), № 3, 2018. – с. 158–178 / научный мультидисциплинарный журнал.
15. Стер Д.О. Вплив стану фільтраційної характеристики при вибійній зоні багатощарових пластів на ефективність розробки нафтових і газових родовищ / Д.О. Стер, І.Й. Рибичич. – Львів: Ліга-Прес, 2003. – 116 с.
16. Rogala A, Krzysiek J, Bernaciak M, Hupka J. Non-aqueous fracturing technologies for shale gas recovery. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, V. 49 (1), 2012. P. 313–322.
17. CO₂ as a fracturing fluid: Potential for commercial-scale shale gas production and CO₂ sequestration / Richard Middleton, Hari Viswanathan, Robert Currier, Rajan Gupta // *Energy Procedia*, V. 63, 2014. P. 7780–7784.
18. Middleton, R. S. et al. Shale gas and non-aqueous fracturing fluids: Opportunities and challenges for supercritical CO₂ // *Applied Energy*, Elsevier, V. 147(C), 2015, P. 500–509.

References (transliterated)

1. Ukrainys'ka naftohazova entsyklopediya [Tekst] : entsyklopediya [Ukrainian oil and gas encyclopedia]. L'viv, SPOLOM Publ., 2015. 604 p.
2. Dumenko H. A. Zakhody, spryamovani do naroshchennya vuhlevodnevoho potentsialu Ukrainy [Tekst]. Teoriya i praktyka aktual'nykh naukovykh doslidzhen' [Measures aimed at increasing Ukraine's hydrocarbon potential]. Materialy IV naukovopraktychnoyi konferentsiyi. Ch.1. (22–23 lyutoho 2019 r., m. Dniro.). [Theory and practice of current research. Proceedings of the IV scientific-practical conference. Part 1 (22–23 February 2019, Dniro)]. Kherson, Hel'vetyka Publ., 2019. P. 61–63.
3. Yaremichuk R. S., Yaremichuk Y. S. Osvoyennya sverdllovin : dovidnyk [Well development: a handbook]. L'viv, Tsentrvyevropy Publ., 2007. 367 p.
4. Progress Tekhnologiy. Freking ili gidrorazryv plasta: tekhnologiya, istoriya, oborudovanie [Fracking or hydraulic fracturing: technology, history, equipment]. Available at: <https://proteh.org/articles/09042015-freking-ili-gidrorazryv-plasta-tehno/> (accessed 20.02.2019).
5. Hoshovs'kyy S. V. Zezekalo I. H., Pasichnyk V. D. Pat. 48284, Ukrainya. Sposib pnevmorozushchil'nennya vuhil'nykh plastiv. 2010.
6. Weiyu Yang, Chunhu Zhou, Fadong Qin, Dang Li. High-Energy Gas Fracturing (HEGF) Technology: Research and Application. *Society of Petroleum Engineers*, 1992. P. 285.
7. Zifeng Li, Hongfang Xu, Chaoyue Zhang. Liquid nitrogen gasification fracturing technology for shale gas development.



- Journal of Petroleum Science and Engineering, 138 (2016). p. 253–256.
8. Feng Gao, Chengzheng Cai, Yugui Yang. Experimental research on rock fracture failure characteristics under liquid nitrogen cooling conditions. *Results in Physics*, V. 9, 2018. p. 252–262.
 9. Innovatsii i izobreteniya: Krio freking – GRP bez vody [Innovations and inventions: Cryo fracking – Frac without water]. Available at: <http://xn—80ayfipd.xn—p1ai/novosti/innovacii-izobreteniya-krio-freking.html> (accessed 23.02.2019).
 10. Tsiu Pin. Razrabotka metodiki vybora tekhnologiy gidravlicheskogo razryva plasta dlya dobychi slantseвого gaza: dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni kand. tekhn. Nauk [Development of a methodology for selecting hydraulic fracturing technologies for shale gas production. Candidate eng. sci.diss. (Ph.D.)]. Moscow, 2017. P.167.
 11. Kaufman. L.L., Kuldyrkaev N. I., Lysikov B. A. Dobycha slantseвого gaza: obzor zarubezhnogo opyta [Shale Gas Production: Review of Foreign Experience]. Donetsk, Donbass Publ., 2011. 262 p.
 12. X. Song, Y. Guo, J. Zhang. Fracturing with Carbon Dioxide: From Microscopic Mechanism to Reservoir Application. *Joule*, V. 3, 2019. P. 1913–1926.
 13. Bullen, R.S.; Lillies, A.T. (to L HB Investment Inc). Carbon dioxide fracturing process and apparatus. US Patent 4,374,545. 22 Feb 1983. Priority date 28 Sep 1981, Canada , vp . PAT – APPL – 337743.
 14. Kochergin M.A. Technological approaches to the development of shale gas resources / M.A. Science. Technology. Technologies (Polytechnic Bulletin), No. 3, 2018. – p. 158–178 / scientific multidisciplinary journal.
 15. Yeher D.O. Vplyv stanu fil'tratsiyanoi kharakterystyky pry vybiynoyi zony bahatosharovykh plastiv na efektyvnist' rozrobky naftovykh i hazovykh rodovyshch / DO. Yeher, I.Y. Rybchych. – L'viv: Liha–Pres, 2003. – 116 s.
 16. Rogala A, Krzysiek J, Bernaciak M, Hupka J. Non-aqueous fracturing technologies for shale gas recovery. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, V. 49 (1), 2012. P. 313–322.
 17. CO₂ as a fracturing fluid: Potential for commercial-scale shale gas production and CO₂ sequestration / Richard Middleton, Hari Viswanathan, Robert Currier, Rajan Gupta // *Energy Procedia*, V. 63, 2014. P. 7780–7784.
 18. Middleton, R. S. et al. Shale gas and non-aqueous fracturing fluids: Opportunities and challenges for supercritical CO₂ // *Applied Energy*, Elsevier, V. 147(C), 2015, P. 500–509.

Надійшла (received) 25.02.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Зезекало Іван Гаврилович (Зезекало Иван Гаврилович, Zezekalo Ivan Havrylovych) – доктор технічних наук, професор, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», професор кафедри нафтогазової інженерії та технологій навчально-наукового інституту нафти і газу; м. Полтава, Україна; Тел.: +38(050)305–12–68; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9962-6905>; e-mail: 2012.nadra@gmail.com.

Думенко Ганна Анатоліївна (Думенко Анна Анатольевна, Dumenko Hanna Anatoliyivna) – Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», аспірантка кафедри нафтогазової інженерії та технологій навчально-наукового інституту нафти і газу; м. Полтава, Україна; Тел.: +38(067)697–81–04; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5468-0484> e-mail: laithemmer@gmail.com.

О.В. САВВОВА, Г.К. ВОРОНОВ, С.О. РЯБІНІН, О.І. ФЕСЕНКО, Д.В. СВИЩОВ

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ СПОДУМЕНВІСНИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ПІСЛЯ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

Визначено перспективні напрямки застосування сподуменвісних склокристалічних матеріалів в різних галузях науки та техніки, зокрема, для підвищення обороноздатності держави. Визначено актуальність розробки полегшених високоміцних ситалів на їх основі з урахуванням аспектів енергозбереження для одержання бронееlementів. Встановлено перспективність застосування ІЧ–спектроскопії для дослідження наноструктури склокристалічних матеріалів. Розроблено склади літійалюмосилікатних стекел та режими їх термічної обробки. Досліджено особливості структуроутворення сподуменвісних склокристалічних матеріалів, які отримано в умовах двостадійної низькотемпературної термічної обробки. З урахуванням аналізу характеру ІЧ–спектрів ланцюгових силікатів досліджено структуру склокристалічних матеріалів за даними ІЧ–спектрів та встановлено характер структуроутворення в залежності від вихідного складу скла. Встановлено, що формуванню структурної сітки скла за участю тетраедрів $[AlO_4]$, $[BO_4]$ та $[SiO_4]$ та наявність сиботаксичних груп $[Si_2O_6]$ дозволяє в умовах двостадійної низькотемпературної обробки забезпечити об'ємну кристалізацію сподуменвісних склокристалічних матеріалів. Встановлено, що формування ситалізованої структури склокристалічних матеріалів дозволяє забезпечити їх високі значення показників твердості за Віккерсом, мікротвердості та показнику тріщиностійкості та поряд наявністю склофази, яка виконує роль демпфера, забезпечити їх високу бронестійкість. Це підвищить ефективність та дозволить використовувати їх в якості енергоруйнуючого та енергопоглинаючого шару у композиції бронееlementу «металевий сплав – кераміка – ситал». Впровадження сподуменвісних склокристалічних матеріалів дозволить підвищити конкурентоздатність конкурентоспроможних вітчизняних бронееlementів для індивідуального захисту.

Ключові слова: сподуменвісні склокристалічні матеріали, структуроутворення, інфрачервона спектроскопія, сподумен.

О.В. САВВОВА, Г.К. ВОРОНОВ, С.О. РЯБІНІН, О.І. ФЕСЕНКО, Д.В. СВИЩОВ

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ СПОДУМЕНСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Определены перспективные направления применения сподуменсодержащих стеклокристаллических материалов в различных отраслях науки и техники, в частности, для повышения обороноспособности государства. Определена актуальность разработки облегченных высокопрочных ситаллов на их основе с учетом аспектов энергосбережения для получения бронееlementов. Установлено перспективность применения ИК–спектроскопии для исследования наноструктуры стеклокристаллических материалов. Разработаны составы литийалюмосиликатных стекел и режимы их термической обработки. Исследованы особенности структурообразования сподуменсодержащих стеклокристаллических материалов, полученных в условиях двухстадийной низкотемпературной термической обработки. С учетом анализа характера ИК–спектров цепных силикатов исследована структура стеклокристаллических материалов по данным ИК–спектров и установлен характер структурообразования в зависимости от исходного состава стекла. Установлено, что формированию структурной сетки стекла с участием тетраэдров $[AlO_4]$, $[BO_4]$ и $[SiO_4]$ и наличие сиботаксических групп $[Si_2O_6]$ позволяет в условиях двухстадийной низкотемпературной обработки обеспечить объемную кристаллизацию сподуменсодержащих стеклокристаллических материалов. Установлено, что формирование ситализированной структуры стеклокристаллических материалов позволяет обеспечить их высокие значения показателей твердости по Виккерсу, микротвердости и показателю трещиностойкости и рядом наличием стеклофазы, которая выполняет роль демпфера, обеспечить их высокую бронестойкость. Это повысит эффективность и позволит использовать их в качестве энергоразрушающего и энергопоглощающего слоя в композиции бронееlementа «металлический сплав – кераміка – ситалл». Внедрение сподуменсодержащих стеклокристаллических материалов позволит повысить конкурентоспособность конкурентоспособных отечественных бронееlementов для индивидуальной защиты.

Ключевые слова: сподуменсодержащие стеклокристаллические материалы, структурообразование, инфракрасная спектроскопия, сподумен.

O. SAVVOVA, G. VORONOV, S. RIABININ, A. FESENKO, D. SVISHOV

FEATURES OF THE STRUCTURE FORMATION OF SPODUMENS-CONTAINING GLASS-CRYSTAL MATERIALS AFTER HEAT TREATMENT

The promising areas of application of spodumene-containing glass-crystalline materials in various branches of science and technology, in particular, to increase the defense capability of the state, have been determined. The relevance of the development of lightweight high-strength sitalls based on them, taking into account the aspects of energy saving for obtaining armored elements, has been determined. It has been established that the use of IR spectroscopy is promising for studying the nanostructure of glass-crystalline materials. The compositions of lithium aluminum silicate glasses and the modes of their heat treatment have been developed. The features of the structure formation of spodumene-containing glass-crystalline materials obtained under the conditions of two-stage low-temperature heat treatment have been investigated. Taking into account the analysis of the nature of

© О.В. Саввова, Г.К.Воронов, С.О.Рябинін, О.І. Фесенко, Д.В.Свищов, 2021

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 1(5) 2021

Edited with the demo version of
Infix Pro PDF Editor

To remove this notice, visit:
www.iceni.com/unlock.htm



the IR spectra of chain silicates, the structure of glass–crystalline materials was investigated according to the IR spectra and the nature of structure formation was established depending on the initial composition of the glass. It has been established that the formation of a structural glass network with the participation of tetrahedra $[AlO_4]$, $[BO_4]$ and $[SiO_4]$ and the presence of cybotaxic groups $[Si_2O_6]$ allows, under conditions of two–stage low–temperature treatment, to provide bulk crystallization of spodumene–containing glass–crystalline materials. It has been established that the formation of the vitrified structure of glass–crystalline materials allows to ensure their high values of Vickers hardness, microhardness and crack resistance and by the presence of a glass phase, which plays the role of a damper, to ensure their high armor resistance. This will increase the efficiency and make it possible to use them as an energy–destructive and energy–absorbing layer in the composition of the armor element «metal alloy – ceramics – sital». The introduction of spodumene–containing glass–crystalline materials will increase the competitiveness of competitive domestic armored elements for personal protection.

Keywords: spodumene–containing glass–crystalline materials, structure formation, infrared spectroscopy, spodumene.

Вступ. Дослідження структури склокристалічних матеріалів (СКМ) на стадіях фазоутворення в процесі термічної обробки є виключно важливим етапом ефективного проектування ситалів, особливо на початкових етапах зародкоутворення. Саме з урахуванням доцільності вибору складів СКМ формування зародків є наступною визначальною стадією утворення ситалізованої структури з визначеним характером та вмістом кристалічних фаз, які у подальшому визначають властивості матеріалів [1, 2].

Застосування ІЧ–спектроскопії є найбільш ефективним методом дослідження наноструктури СКМ, яка формується вже в процесі охолодження розплаву скла та самоорганізується при термічній обробці. Ідентифікація у розплаві після охолодження сиботаксичних груп, які відповідають морфології заданої твердої фази, дозволить визначити характер кристалізації за смугами поглинання спектрів коливання наноструктур [3–8].

Дослідження структури склокристалічних матеріалів у системі $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ є основною задачею при синтезі ситалів із високими механічними термічними та електричними властивостями. На сьогодні spodumenvмісні ситали знайшли широке застосування в ракетобудуванні при створенні антенних обтічників, у побуті – компоненти кухонних мікрохвильових печей, камінів, у технології – екрани, вікна в піролізних та каталітичних печах, у радіотехніці – пласкі екрани дисплеїв, підкладки лампових рефлекторів, магнітні диски, в оптиці – у приладах атенуаторів, кольорові фільтри, сенсори зображення [2].

Актуальним напрямком в умовах сталого розвитку України для реалізації пріоритетних напрямків оборонної галузі є розробка та впровадження нових типів вітчизняних конкурентоспроможних бронееlementів для індивідуального захисту [9, 10]. Вирішенням даної задачі є розробка полегшених високоміцних ситалів на основі spodumenvмісних СКМ з урахуванням аспектів енергозбереження.

Мета роботи. Метою даної роботи є дослідження особливостей стуктурутворення spodumenvмісних СКМ у взаємозв'язку з їхніми властивостями.

Для досягнення означеної мети були поставлені наступні завдання:

– проаналізувати характер ІЧ–спектрів ланцюгових силікатів;

– дослідити структуру spodumenvмісних СКМ за даними ІЧ–спектрів;

– дослідити механічні властивості spodumenvмісних СКМ взаємозв'язку з особливостями їх структури;

– визначити конкурентоздатність spodumenvмісних СКМ як основи для розробки бронееlementів для індивідуального захисту.

Методика проведення експерименту.

Структуру стекел досліджували з використанням електронного мікроскопа «ЕМВ 100 АК» та спектрофотометру *Specord–M80*.

Мікротвердість H та твердість за Віккерсом HV визначали шляхом вдавлювання алмазної піраміди Віккерса при навантаженні на неї відповідно 200 г за 10 вимірами та 5000 г за 5 вимірами з використанням приладів ПМТ–3 і ТП–2 та розраховували за формулою:

$$H, HV = \frac{1854 P}{a^2}, \quad (1)$$

де a – напівдіагональ відбитку, мкм; P – навантаження на індентор, г.

Показник тріщиностійкості K_{1c} визначали шляхом вдавлювання піраміди Віккерса при навантаженні на неї 5000 г за 5 вимірами та розраховували за напівемпіричною залежністю Ніихари [11]:

$$K_{1c} = \frac{0,094 P}{c^{3/2}}, \quad (2)$$

де c – довжина радіальної тріщини від середини відбитку, мкм.

Модуль пружності визначали на приладі, заснованому на принципі визначення стріли прогину зразків стекел, які отримані шляхом витягування ниток зі склорозплаву. Розрахунок модуля пружності проводили за формулою:

$$E = \frac{4Pl^3}{3\pi Fd^4} \quad (3)$$

де E – модуль пружності, ГПа; P – навантаження, г; l – відстань між опорами, мм; F – стріла прогину нитки, мм; d – діаметр стрижня нитки, мм.

Результати експерименту та їх обговорення.

Дослідні склокристалічні матеріали були синтезовані на основі літійалюмосилікатних стекел з хімічним складом (табл. 1).

Таблиця 1. – Відзнаки хімічного складу СКМ СП

Оксиди	Маркування СКМ		
	СП-2	СП-6	СП-9
	Вміст оксидів, мас. %		
SiO ₂	64,0	60,0	60,0
Li ₂ O	6,0	10,0	8,0
Al ₂ O ₃	10,0	11,0	20,0
B ₂ O ₃	–	5,0	1,5
Na ₂ O+K ₂ O	–	3,5	–
CaO+MgO+ZnO	15 CaF ₂	7,5	5,0
MnO	–	–	2,5
TiO ₂ +ZrO ₂	5,0	2,0	–
CeO ₂	–	–	0,5
P ₂ O ₅	–	2,0	3,0
Температура варки, °C	1400	1450	1400
Режим термічної обробки, °C	I стадія – 530 °C II стадія – 900 °C	I стадія – 530 °C II стадія – 850 °C	

Стекла з маркуванням СП виготовляли за традиційною технологією, до якої входить шихтування сировинних матеріалів. Варка модельних стекел у корундових тиглях при температурах 1400–1450 °C впродовж 6 годин та витримка за цих температур упродовж 0,5 год.

Склокристалічні матеріали було отримано за керамічною технологією в умовах двостадійної низькотемпературної (850–900 °C) термічної обробки (табл. 1).

Структура низькотемпературної модифікації α -сподумену аналогічна структурі діопсиду. Піроксеновий ланцюг характеризується періодом повторюваності, що складається з двох кремнекисневих тетраедрів [Si₂O₆] (рис. 1).

Для структур, що вміщують подібні кремнекисневі мотиви, атомне співвідношення Si:O = 1:3; кожен з атомів кремнію утворює два зв'язки Si–O–Si, які використовуються для побудови ланцюгу, і два бічні зв'язки Si–O. У цілому для піроксенів в області 1100–800 см⁻¹ спостерігаються чотири смуги. В інтервалі 680–640 см⁻¹ спостерігаються дві смуги

валентних симетричних коливань середньої інтенсивності vs S–O–Si.

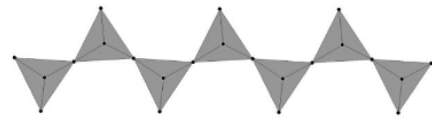


Рисунок 1. – Піроксеновий ланцюг

Проведемо детальний аналіз структури дослідних СКМ після двостадійної термічної обробки За даними ІЧ (інфрачервоної) – спектроскопії дослідні СКМ відносяться до висококремнеземистої області зі вмістом SiO₂ > 50 мас. % і характеризуються широкою смугою поглинання (ν) валентних коливань (ν) в області 1200–900 см⁻¹ зі значним максимумом при 1050 см⁻¹ та деформаційними коливаннями (δ) при 470 см⁻¹ (рис. 2).

Присутність у СКМ Al₂O₃ сприяє утворенню тривимірної сітки за участю груп [AlO₄] та тетраедрів [SiO₄]. Про наявність зв'язку Si–O–Al у скломатеріалах свідчить смуга поглинання в області 780–720 см⁻¹. Відсутність у складах стекел коливань в області 680–580 см⁻¹ характерних для октаедрів [AlO₆] також свідчить про те, що алюміній знаходиться в чотирьохкоординатному стані зі смугою поглинання в області 780–710 см⁻¹, ізоморфно заміщуючи силіцій з утворенням змішаної алюмокремнекисневої сітки.

У СКМ СП-6 та СП-9 валентні коливання [BO₃]³⁻, які характеризуються смугою поглинання 1400–1350 см⁻¹, мають нечітко виражений характер. Це свідчить про більш притаманну для даних СКМ тетраедричну координацію бору.

Наявність бору в четвертій координації та присутність лужних металів у склі, які разом з тетраедрами [BO₄]⁵⁻ утворюють групи [(BO₄)⁵⁻Me⁺]⁴⁻, збільшують ступінь зв'язаності аніонної сітки скла. Отже, введення оксидів алюмінію та бору до складу модельних стекел суттєво позначиться на підвищенні їхньої структурної міцності.

Для СКМ СП-6 та СП-9 абсорбційні максимуми симетричних коливань ν_s містків P–O–P поліедру [PO₃]_n^{m-} в області 815–630 см⁻¹ спостерігаються в модельних стеклах, з найвищою інтенсивністю для скломатеріалу СП-9 зі вмістом оксиду фосфору 3,0 мас. %.

Для зразків СП-2 та СП-6 реалізується тетраедрична координація титану зі смугою поглинання груп [TiO₄] в області коливань 960–700 см⁻¹. При додаванні MnO₂ до складу СП-9 у кількості



2,0 мас. % на ІЧ-спектрах спостерігається смуга поглинання $\sim 370 \text{ cm}^{-1}$, яка відповідає зв'язку Mn–O [Mn (III)]. Смуга поглинання в області 1194–925 cm^{-1} активована недостатньо. У склі виявлено відсутність смуги поглинання при $\sim 840, 850 \text{ cm}^{-1}$, яка характеризує формування тетрагональної групи Mn (MnO_4).

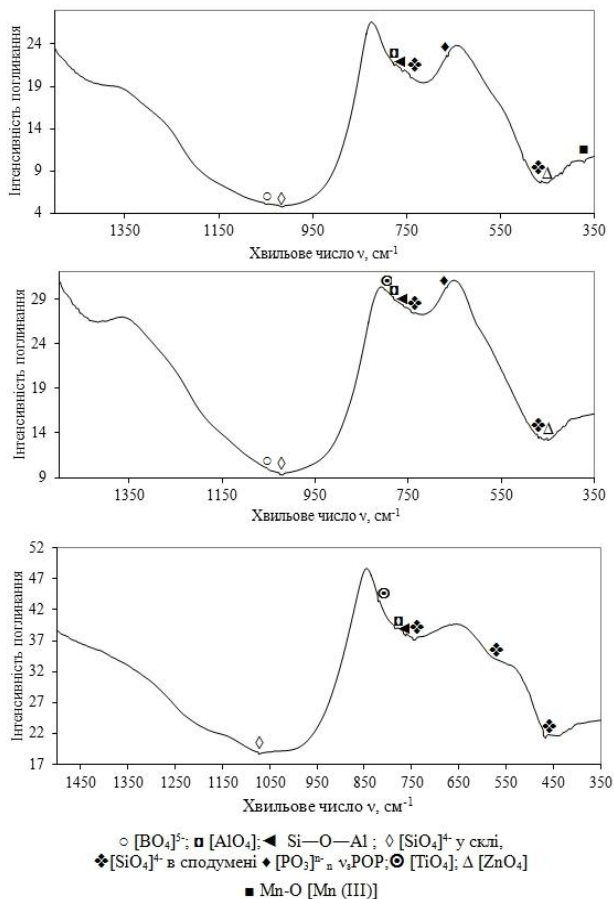


Рисунок 2. – ІЧ-спектри поглинання СКМ серії СП:
а – СП-2; б – СП-6; в – СП-9

Для матеріалів серії СП спостерігаються чіткі смуги поглинання груп $[\text{Si}_2\text{O}_6]$, що при 740 cm^{-1} є характерними для β -сподумену. Присутність цієї смуги свідчить про те, що кремнекисневі тетраедри зв'язані один з одним за усіма чотирма вершинами (рис. 2). Для скломатеріалів спостерігається значно звужена смуга 1150–1000 cm^{-1} для β -сподумену (типова широка смуга для ланцюгових силікатів спостерігається 1200–800 cm^{-1}). При цьому поглинання найбільш інтенсивно спостерігається на смугі 1026 cm^{-1} для СКМ СП-9.

Серед групи дослідних склокристалічних матеріалів після двостадійної термічної обробки найвищими показниками механічних властивостей (табл. 3) характеризується безлужний ситал СП-9, зі співвідношенням $\text{SiO}_2 / \text{Li}_2\text{O} = 7,5$ та заміною

$\text{STiO}_2 + \text{ZrO}_2$ на CeO_2 , який має найвищу структурну міцністю та значним вмістом кристалічної фази β -сподумену. Цьому сприяє наявність у структурі стеклок поліедрів $[\text{PO}_3]_n^{n-}$ як каталізаторів кристалізації, які створюють умови для фазового розділення як більш енергетично вигідного при формуванні зародків кристалів і забезпеченні об'ємною тонкодисперсною кристалізацією [12]. Важливою складовою забезпечення міцності скломатриці є формування структурної сітки скла за участю тетраедрів $[\text{AlO}_4]$, $[\text{BO}_4]$ та $[\text{SiO}_4]$. Саме поєднання високих міцносних властивостей кристалічної та склофази дозволить сформувати дисипативну самоорганізовану структуру матеріалу, який здатний витримувати значні навантаження.

Високе значення модуля Юнга для СКМ СП-9 пояснюється визначеною орієнтованою текстурою зразку на мікроскопічному рівні (рис.3). Переважна кристалографічна орієнтація кристалів β -сподумену, який представлений кристалами стовбчастого плоского призматичного габітусу зі штрихуванням та чіткою спайністю, позначається на зниженні розкиду даних за пружними властивостями та підвищенні їх значень, інтеркристалітний характер руйнування розробленого ситалу визначає можливість енергопоглинання.

Забезпечення відповідних значень твердості за Віккерсом, мікротвердості та показнику тріщиностійкості для розроблених СКМ за двостадійною термічною обробкою (табл. 3) дозволить використовувати їх як енергоруйнуючий шар у композиції бронееlementу «металевий сплав – кераміка – ситал».

Таблиця 2 – Властивості СКМ

СКМ	Показники			
	H, МПа	HV, МПа	K_{1c} , МПа·м ^{1/2}	E, ГПа
СП-2	8330	8280	3,0	80,0
СП-6	8590	7900	2,4	85,0
СП-9	9084	8667	3,4	100,0



Рисунок 3. Структура СКМ СП-9

Висновки.

Досліджено особливості ступенювання сподуменвісних склокристалічних матеріалів. Встановлено, що формуванню структурної сітки скла за участю тетраедрів $[AlO_4]$, $[BO_4]$ та $[SiO_4]$ та наявність сиботаксичних груп $[Si_2O_6]$ дозволяє в умовах двостадійної низькотемпературної обробки забезпечити ситалізацію сподуменвісних склокрис–талічних матеріалів. Забезпечення високих механічних властивостей СКМ ($HV = 8740$ МПа, $K_{1C} = 3,1$ МПа $m^{1/2}$) та здатності склофази виконувати роль демпфера ($E = 100$ ГПа) дозволить використовувати їх при розробці вітчизняних бронееlementів для індивідуального захисту.

Список літератури

1. Торопов Н.А. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах / Н.А. Торопов, Е.А. Порай–Кошиц. – Москва: Наука, 1965. – 259 с.
2. Брагіна Л.Л. Структура та властивості склокристалічних матеріалів: монографія / Л.Л. Брагіна, О.В. Саввова, О.В. Бабіч, Ю.О. Соболев. – Х.: ООО «Компанія СІТ», 2016. – 253.
3. Efimov A.M. IR absorption spectra of vitreous silica and silicate glasses: The nature of bands in the 1300 to 5000 cm^{-1} region / Andrei M. Efimov, Vera G. Pogareva // *Chemical Geology*, 2006. – Vol. 229, Is. 1–3. – P.198–217
4. Chukin G. D. Infrared spectra of silica / G. D. Chukin, V. I. Malevich // *Journal of Applied Spectroscopy*, 1977. – Vol. 26. – P. 223–229.
5. Hernández M.F. Dense alumina–mullite composite ceramics from alumina and spodumene–albite feldspar binary mixtures: Processing and properties / Hernández, M.F., López, P.V., Violini, A. et al. // *Science of Sinterin*, 2019. — Vol. 51, Is. 4. – P.445–458
6. Rebouças L.B. Characterization of $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ glass–ceramics produced from a Brazilian spodumene concentrate / Rebouças, L.B., Souza, M.T., Raupp–Pereira, F., Novaes De Oliveira, A.P. // *Ceramica*, 2019. – Volume 65, Issue 375. – P. 366–377.
7. Xia L. Crystal structure and wave–transparent properties of lithium aluminum silicate glass–ceramics / Xia, L., Yang, Y., Zhang, X. et al. // *Ceramics International*, 2018. – Vol. 44, Is. 12, 15. – P.14896–14900
8. Mishra R. Study on thermophysical properties and phase evolution in Nd doped $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ glass nucleated by multiple nucleating agents / Mishra, R., Goswami, M. Dixit, A., Krishnan, M // *Journal of Non–Crystalline Solids*, 2016. – Vol.447, 1. – P. 66–73.
9. Savvova O.V. High–Strength Spodumene Glass–Ceramic Materials / Savvova, O.V., Babich, O.V., Voronov, G.K., Ryabinin, S.O. // *Strength of Materials*, 2017. – 49 (3). – P. 479–486.
10. Savvova O.V. Development of glass–ceramic high–strength material for personal armor protection elements / Savvova O., Bragina L., Voronov G., Shalygina O., Kuriakin M. // *Chemistry and Chemical Technology*, 2017. – №11(2). — P. 214–219/
11. Райхель А.М. Трещиностойкость технических стекол и ситаллов / А.М. Райхель, О.А. Непомнящий, Л.Г. Ивченко, Н.Л. Трушина / *Стекло и керамика*. – 1991. – № 10. – С. 18–19.
12. Infrared Optical Properties of β –Spodumene Solid Solution Glass–Ceramic for Fiber–Optic Devices / Akihiko Sakamoto, Shigeru Yamamoto // *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006. – Vol. 45, № 9R. – P. 6969.

References (transliterated)

1. Toropov N.A. Strukturnye prevrashheniya v steklah pri povyshennykh temperaturah / N.A. Toropov, E.A. Poraj–Koshic. – Moskva: Nauka, 1965. – 259 p.
2. Bragina L.L., Savvova O.V., Babich O.V., Sobol Yu.O. Struktura ta vlasty'vosti sklokry'talichny'x materialiv: monografiya. Kharkiv: ООО «Компанія СІТ», 2016, 253 p.
3. Efimov A.M. IR absorption spectra of vitreous silica and silicate glasses: The nature of bands in the 1300 to 5000 cm^{-1} region / Andrei M. Efimov, Vera G. Pogareva // *Chemical Geology*, 2006. – Vol. 229, Is. 1–3. – P.198–217
4. Chukin G. D. Infrared spectra of silica / G. D. Chukin, V. I. Malevich // *Journal of Applied Spectroscopy*, 1977. – Vol. 26. – P. 223–229.
5. Hernández M.F. Dense alumina–mullite composite ceramics from alumina and spodumene–albite feldspar binary mixtures: Processing and properties / Hernández, M.F., López, P.V., Violini, A. et al. // *Science of Sinterin*, 2019. — Vol. 51, Is. 4. – P.445–458
6. Rebouças L.B. Characterization of $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ glass–ceramics produced from a Brazilian spodumene concentrate / Rebouças, L.B., Souza, M.T., Raupp–Pereira, F., Novaes De Oliveira, A.P. // *Ceramica*, 2019. – Volume 65, Issue 375. – P. 366–377.
7. Xia L. Crystal structure and wave–transparent properties of lithium aluminum silicate glass–ceramics / Xia, L., Yang, Y., Zhang, X. et al. // *Ceramics International*, 2018. – Vol. 44, Is. 12, 15. – P.14896–14900
8. Mishra R. Study on thermophysical properties and phase evolution in Nd doped $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ glass nucleated by multiple nucleating agents / Mishra, R., Goswami, M. Dixit, A., Krishnan, M // *Journal of Non–Crystalline Solids*, 2016. – Vol.447, 1. – P. 66–73.
9. Savvova O.V. High–Strength Spodumene Glass–Ceramic Materials / Savvova, O.V., Babich, O.V., Voronov, G.K., Ryabinin, S.O. // *Strength of Materials*, 2017. – 49 (3). – P. 479–486.
10. Savvova O.V. Development of glass–ceramic high–strength material for personal armor protection elements / Savvova O., Bragina L., Voronov G., Shalygina O., Kuriakin M. // *Chemistry and Chemical Technology*, 2017. – №11(2). — P. 214–219
11. Rajhel' A.M. Treshhinostojkost' tehniceskikh stekol i sitallov / A.M. Rajhel', O.A. Nepomnjashhij, L.G. Ivchenko, N.L. Trushina / *Стекло и керамика*. – 1991. – № 10. – P. 18–19.
12. Infrared Optical Properties of β –Spodumene Solid Solution Glass–Ceramic for Fiber–Optic Devices / Akihiko Sakamoto, Shigeru Yamamoto // *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006. – Vol. 45, № 9R. – P. 6969.

Надійшла (received) 25.02.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Саввова Оксана Вікторівна (Саввова Оксана Викторовна, Savvova Oksana) – доктор технічних наук,

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 1(5) 2021

Edited with the demo version of
Infix Pro PDF Editor

To remove this notice, visit:
www.iceni.com/unlock.htm



професор Харківський Національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, професор кафедри хімії та інтегрованих технологій; тел.: (057) 707-31-74; e-mail: savvova_oksana@ukr.net.

Воронов Геннадій Костянтинович (Воронов Геннадий Константинович, Voronov Gennady) – кандидат технічних наук, доцент, Харківський Національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій; тел.: (057) 707-31-74; e-mail: voronov1976@ukr.net.

Рябінін Святослав Олександрович (Рябинин Святослав Александрович, Riabinin Sviatoslav) – аспірант, Національний Технічний університет «Харківський політехнічний інститут» ; тел.: (057) 707-68-78; e-mail: riabinin_svyatoslav@hotmail.com.

Фесенко Олексій Ігорович (Фесенко Алексей Игоревич, Fesenko Alexey) – кандидат технічних наук, доцент, Харківський Національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, асистент кафедри хімії та інтегрованих технологій; тел.: (057) 707-31-74; e-mail: fesenco_alex@ukr.net

Свищов Дмитро Вікторович (Свищов Дмитрий Викторович, Svishov Dmitry) – Харківський Національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, магістрант кафедри хімії та інтегрованих технологій; тел.: (057) 707-31-74; e-mail: norvvin@gmail.com.

М.Г.ЗІНЧЕНКО, Є.Д. ПОНОМАРЕНКО, К.Р.ШУМЕЙКО

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ СУЧАСНОЇ БІОТЕХНОЛОГІЇ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ РОДЮЧОСТІ ҐРУНТІВ

Прагнення людини до поліпшення якості життя змушує його по новому ставитися до якості споживаних продуктів харчування. Екологічно чисті продукти все більш популярні у всіх країнах світу, незважаючи на те, що ціна натуральних продуктів в кілька разів вище, ніж вирощених з використанням гербіцидів і отрутохімікатів. Такі продукти можуть бути отримані тільки при вирощуванні врожаїв із застосуванням методів органічного землеробства, одним із принципів якого є підвищення вмісту гумусу в ґрунтах. Забезпечити збереження ґрунтової родючості можливо методами сучасної біотехнології, заснованими на життєдіяльності мікроорганізмів, здатних переробляти органічні речовини відходів тваринництва в екологічно чисті добрива. У тваринництві формується основна частина сільськогосподарських відходів – гній великої рогатої худоби і свиней, для утилізації якого застосовують найбільш економічний метод метанового зброджування з отриманням біогазу та збродженої біомаси. Однак при переробці в біогазових реакторах підстилкових матеріалів гною виникають проблеми, пов'язані з тим, що соломисті фракції і лігніновмістні компоненти підстилки не розкладаються мікробами і переходять в тверду фракцію збродженої біомаси в незмінному вигляді. Внесення в ґрунт такого непереробленого залишку призводить до погіршення властивостей ґрунту. В зв'язку з цим тверда фракція збродженої біомаси потребує додаткової переробки для покращення її агрохімічних властивостей. Найбільш доцільно використовувати з цією метою вермікомпостування, тобто переробку органічних відходів за допомогою земляних черв'яків. Одним з кінцевих продуктів цього процесу є біогумус. У даній роботі вивчали процес переробки твердої фракції зброженого свиного гною компостними черв'ями виду *Eisenia foetida* (червоний каліфорнійський черв'як). В цілях визначення оптимального режиму вермікомпостування проводилось планування експерименту. В результаті було отримане високоякісне органічне добриво – біогумус – і визначено оптимальні параметри середовища (рН і вологість), при яких черв'яки володіють найбільш високою біологічною активністю.

Ключові слова: органічні відходи, метанове зброджування, тверда фракція, вермікомпостування, біогумус

М.Г.ЗІНЧЕНКО, Е.Д. ПОНОМАРЕНКО, Е.Р.ШУМЕЙКО

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СОВРЕМЕННОЙ БИОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПЛОДОРОДИЯ ПОЧВ

Стремление человека к улучшению качества жизни заставляет его по новому относиться к качеству потребляемых продуктов питания. Экологически чистые продукты всё более популярны во всех странах мира, несмотря на то, что цена натуральных продуктов в несколько раз выше, чем выращенных с использованием гербицидов и ядохимикатов. Такие продукты могут быть доступны только при выращивании урожая с применением методов органического земледелия, одним из принципов которого является повышение содержания гумуса в почвах. Обеспечить сохранение почвенного плодородия возможно методами современной биотехнологии, основанными на жизнедеятельности микроорганизмов, способных перерабатывать органические вещества отходов животноводства в экологически чистые удобрения. В животноводстве формируется основная часть сельскохозяйственных отходов – навоз крупного рогатого скота и свиней, для утилизации которого применяют наиболее экономичный метод метанового сбраживания с получением биогаза и сброженной биомассы. Однако при переработке в биогазовых реакторах подстилочных материалов навоза возникают проблемы, связанные с тем, что соломистые фракции и лигнинсодержащие компоненты подстилки не разлагаются бактериями и переходят в твердую фракцию сброженной биомассы в неизменном виде. Внесение в почву такого непереработанного остатка приводит к ухудшению свойств почвы. В связи с этим твердая фракция сброженной биомассы требует дополнительной переработки для улучшения ее агрохимических свойств. Наиболее целесообразно использовать с этой целью вермикомпостирование, то есть переработку органических отходов с помощью земляных червей. Одним из конечных продуктов этого процесса является биогумус. В данной работе изучали процесс переработки твердой фракции сброженного свиного навоза компостными червями вида *Eisenia foetida* (красный калифорнийский червь). В целях определения оптимального режима вермикомпостирования проводилось планирование эксперимента. В результате было получено высококачественное органическое удобрение – биогумус – и определены оптимальные параметры среды (рН и влажность), при которых черви обладают наиболее высокой биологической активностью.

Ключевые слова: органические отходы, метановое сбраживание, твердая фракция, вермикомпостирование, биогумус

M.G. ZINCHENKO, E.D. PONOMARENKO, K.R. SHUMEIKO

APPLICATION OF MODERN BIOTECHNOLOGY METHODS TO IMPROVE SOIL FERTILITY

A person's desire to improve the quality of life makes the individual reconsider the attitude towards the quality of consumed food. Despite the fact that the prices of natural products are several times higher than of those grown with the use of herbicides and pesticides, organic food is getting more popular in all countries around the world. Such products can only be received when crops are grown using organic farming methods, one of the principles of which is to increase the amount humus in the soil. The preservation of soil fertility can be ensured using the methods of modern biotechnology, which are based on the vital activity of microorganisms capable of converting organic matter from animal waste into environmentally friendly fertilizers. In animal husbandry, the main portion of agricultural waste is cattle and pig manure. The most economical way to dispose it is to

© М.Г.Зінченко, Є.Д. Пономаренко, К.Р.Шумейко, 2021

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 1(5) 2021
 Edited with the demo version of
 Infix Pro PDF Editor

To remove this notice, visit:
www.iceni.com/unlock.htm



use methane digestion, when biogas and fertilizers are obtained. However, when processing manure bedding materials in biogas reactors, the straw fractions and lignin-containing components of the bedding are not decomposed by bacteria and pass into the solid fraction of the fermented biomass unchanged, which is a problem. The infiltration of such an unprocessed residue into the soil leads to deterioration of soil properties. Thereby, the solid fraction of the fermented biomass requires additional processing to improve its agrochemical properties. Most expedient is to use vermicomposting, that is, process organic waste with the help of earthworms. Biohumus, or vermicompost, is one of the end products of this method. In this work, we studied the procedure of processing the solid fraction of fermented pig manure by *Eisenia foetida* compost worms (red Californian worm). In order to determine the optimal approach of vermicomposting, the experiment was planned. As a result, a high-quality organic fertilizer was obtained – biohumus – and the optimal parameters of the environment were determined (pH and humidity), at which the worms have the highest biological activity.

Keywords: organic waste, methane digestion, solid fraction, vermicomposting, biohumus.

Вступ. Сучасні біотехнології, засновані на життєдіяльності мікроорганізмів, які переробляють органічні речовини відходів сільгоспвиробництва в екологічно чисте добриво, здатні забезпечити збереження ґрунтової родючості, істотно підвищити врожайність сільськогосподарських культур. Найбільш енергетично вигідним мікробіологічним методом утилізації органічних відходів є метанове зброджування. Після переробки відходів в анаеробних біореакторах утворюються рідкі та тверді продукти бродіння. Рідка зброжена маса являє собою концентроване органічне добриво і використовується для підживлення овочевих культур. Твердий продукт бродіння також володіє удобрювальними властивостями, але він містить залишки матеріалу підстилки – лінгінна і соломи, що не розкладаються мікрофлорою біореактора. Внесення такого продукту в ґрунт призводить до погіршення властивостей землі. Тобто тверда фракція зброженої біомаси потребує додаткової переробки.

Враховуючи, що на сучасних тваринницьких підприємствах нагромаджується як рідкий, так і твердий гній, найкраще розв'язання проблеми утилізації відходів – поєднання технологій анаеробного зброджування і біологічного компостування (вермікомпостування) для переробки лігнінної деревини за допомогою спеціалізованих дощових черв'яків в біогумус. Вихідний продукт вермікомпостування – це високоякісне органічне добриво, придатне для всіх видів рослин. Технічне забезпечення технології вермікомпостування досить просте й не потребує суттєвих капіталовкладень.

Літературний огляд. Щорічно в Україні на підприємствах агропромислового комплексу утворюються близько 70 млн. тонн органічних відходів (гній с.-г. тварин, пташиний послід), які лише на 16 % використовуються в якості добрив при вирощуванні с.-г. культур [1]. Велика частина цих відходів накопичується біля тваринницьких підприємств, що призводить до забруднення довкілля органічними речовинами і патогенними мікроорганізмами, що викликають захворювання

людей і тварин. У зв'язку з цим переробка відходів тваринництва в вискоєфективні добрива та оздоровлення навколишнього середовища залишається одним із пріоритетних завдань агропромислового комплексу.

Для переробки різних органічних відходів найбільш широко використовуються мікробіологічні процеси. Пріоритетним, екологічно безпечним та енергетично вигідним способом утилізації відходів тваринництва є анаеробна (метанова) переробка в біогазових установках (БГУ) з утворенням біогазу та зброженого осаду [2]. При сепаруванні зброженого осаду утворюються тверда (шлам) і рідка (фугат) фракції. Рідка фракція містить менше 5 % сухої речовини і основну кількість азоту і калію і використовується як поливальна підгодівля для овочевих та інших сільськогосподарських культур [3]. Шлам являє собою органічну масу, яка містить фосфор, калій, мікроелементи та інші біологічно активні речовини і є джерелом легкозасвоєваних для рослин поживних речовин [4]. Виходячи з вищесказаного, можна припустити, що застосування зброженого осаду в якості добрива має сприяти збільшенню врожайності сільськогосподарських культур і поліпшення якісних показників ґрунту. [5]. Тим не менш, у вчених немає єдиної думки з даного питання. Одні вчені вважають, що удобрювальна цінність зброженого гною не збільшується [6], інші відзначають рівноцінність дії осаду БГУ і нативного гною [7]. За даними [8], осад забезпечив надбавку врожайності 11 % відносно нативного гною тільки на чорнозёмі, на інших типах ґрунтів вони були рівноцінними. За іншими даними [5, 9] внесення зневодненого шламу і рідинних стоків забезпечувало приріст врожайності сільськогосподарських культур в середньому на 20–30 % порівнянню з незброженим гноем. Разом з цим є дані і про негативний вплив осаду на властивості ґрунту, врожай і якість сільськогосподарських культур. Це зв'язують з тим, що зброжений шлам містить лігнін – залишок лігнінвмістних компонентів гною, який не розкладається в анаеробних умовах біореактора,

оскільки для його деструкції потрібне аеробне середовище з високим вмістом кисню. Потрапляючи в ґрунт, лігнін у край повільно розкладається ґрунтовими мікроорганізмами і при внесенні високих доз збродженого осаду накопичується в ґрунті, що призводить до погіршення його властивостей [10]. Виявлені недоліки біошламу як добрива послужили приводом для введення Міжнародною Федерацією органічного Землеробства (IFOAM), Об'єднанням Екологічного Землеробства (ACOL) обмежень на його використання при виробництві екологічно чистої продукції рослинництва [11].

З огляду на великі перспективи анаеробної переробки відходів тваринництва доцільно провести дослідження з метою поліпшення агрохімічних і санітарно-гігієнічних властивостей збродженого гною. Рішенням проблеми може бути застосування методу вермікомпостування – переробки гною за допомогою технологічних (спеціалізованих) дощових черв'яків. Продукт життєдіяльності черв'яків – капроліти – являє собою матеріал, збагачений біологічно активними сполуками, гуміновими речовинами і корисною мікрофлорою, що наближається за своїми фізико-хімічними властивостями до ґрунтового гумусу [12].

З безлічі видів дощових черв'яків (їх в ґрунті близько 97) найбільш продуктивними є гнойові черв'яки. На базі цього виду в штаті Каліфорнія (США) в 50-і роки минулого століття створена селекційна порода *Eisenia foetida* під назвою «Червоний каліфорнійський черв'як», який відрізняється порівняно коротким періодом дозрівання і високою продуктивністю [13]. Цей штам набув широкого поширення в країнах Західної та Східної Європи, а з початку 80-х років – і в Україні; в даний час в Україні є понад 50 великих фірм з розведення культивованих черв'яків і виробництва вермікомпосту

Ефективність вермікомпостування визначається біологічною активністю черв'яків, яка в свою чергу залежить від багатьох параметрів: якість субстрату (корму), температури, кислотності, вологості середовища, щільності заселення черв'яків. Сприятливими для життєдіяльності черв'яків є вологість 60–80 %, температура 15–25 °С, рН 7,0–7,6, темрява, гарна аерація.

Кожна популяція черв'яків вимагає адаптації до нових субстратів і параметрів компостування, так як від умов середовища залежить загальний стан черв'яків, інтенсивність їх розмноження і накопичення біомаси, а також кількість і якість одержуваного біогумусу.

Звідси випливає, що для кожного нового субстрату необхідно дослідним шляхом визначати параметри технологічного процесу, оптимальні для життєдіяльності даної популяції черв'яків в даних умовах.

Мета і завдання дослідження Дослідження проводились з метою визначення оптимальних параметрів технологічного процесу переробки твердої фракції збродженого свинячого гною черв'яками популяції *Eisenia foetida* і оцінки можливості отримання з цього субстрату добрива зі сприятливими агрохімічними властивостями.

Для вирішення поставлених завдань був реалізований планований експеримент. З урахуванням того, що ефективність вермікомпостування визначається біологічною активністю компостного черв'яка, тобто швидкістю його розмноження, в якості критерію оптимізації прийнята величина приросту біомаси (У,г). Факторами, що найбільше впливають на величину приросту біомаси є вологість компосту та рН. Значення цих факторів підтримували в широкому діапазоні величин: рН 6,5 – 8,0, вологість 60,0 – 80,0 %.

Матеріали і методи проведення дослідження. Компостування здійснювали по ящикової технології з використанням пластмасових контейнерів для зберігання овочів і фруктів об'ємом 40 л., в днищах яких були просвердлені отвори. Дослідження проводилися в закритому опалювальному підвальному приміщенні, температуру в якому підтримували в інтервалі 18–22°C.

Для проведення досліджень готували субстрат на основі твердої фракції свинячого гною, збродженого в біогазової установці одного з приватних господарств. Зброджену масу відстоювали, відокремлювали згущену частину, яку додатково проціджували і отримували тверду фракцію (шлам). Субстрат для вермікомпостування готували з суміші шламу (75–80 %) і попередньо подрібненої соломи пшениці (20–25 %). Для забезпечення рН субстрату в межах 6,5 – 8,0 в підготовлену суміш додавали вапняну муку. Після перемішування всіх компонентів доводили вологість субстрату до 80 %. Підготовлений субстрат викладали в контейнер шаром 5 см і на поверхню випускали 50 особин черв'яків *Eisenia foetida*. Після проникнення черв'яків в субстрат через 5–10 хвилин поверхню накривали мішковиною. Цикл компостування тривав 45 днів, протягом якого щодня проводився контроль рН, вологості і температури з використанням аналізатора ґрунту рН – 300. Один раз в тиждень черв'яків годували, додаючи по 5



сантиметрів субстрату. Завершення циклу переробки субстрату встановлювали органолептичним методом по зміні кольору і запаху компосту.

Після завершення вермікомпостування всі черви були вилучені з контейнерів для визначення підсумкової біомаси. Для цього на ящик з компостом ставили інший ящик зі свіжим кормом і черви самостійно в нього перебиралися. Агрохімічні показники компосту визначали за стандартними методиками в спеціалізованій лабораторії ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії» (м. Харків).

Результати досліджень. Для дослідження взаємодії факторів, що впливають на процес вермікомпостування, була визначена експериментальна область факторного простору, тобто обраний нульовий рівень та інтервали варіювання факторів.

При проведенні активного експерименту виконується кодування факторів, тобто шляхом лінійного перетворення координат факторного простору переходять від системи реальних факторів до безрозмірної системи координат з центром в нульовій точці. У безрозмірній системі координат верхній рівень фактора дорівнює +1, нижній – дорівнює -1, основний рівень дорівнює -0.

У якості плану при плануванні експерименту було обрано повний факторний експеримент (ПФЕ) з числом факторів $n = 2$ та двома рівнями варіювання факторів. При повному факторному експерименті реалізуються всі можливі комбінації факторів на всіх рівнях і тому число дослідів складає $N = 2^n$, що для $n = 2$ дорівнює $N = 4$.

Позначимо фактори, що впливають на процес компостування, як

1) z_1 – вологість компосту, %; 2) z_2 – рН компосту.

Межі зміни факторів наведені в табл.1.

Таблиця 1 – Межі зміни вхідних параметрів

Умови планування	фактори у натуральному		кодовані значення факторів	
	z_1	z_2	x_1	x_2
Основний рівень	70	7,25	0	0
Інтервал варіювання	10	0,75	1	1
Верхній рівень	80	8	1	1
Нижній рівень	60	6,5	-1	-1

План експерименту та його результати – значення відгуку (Y – приріст біомаси) наведені в табл.2.

Таблиця 2. – Матриця планування та результати експерименту

	№ досліду	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	$Y, г$
Точки плану ПФЕ 2^2	1	+1	-1	-1	+1	70
	2	+1	+1	-1	-1	94
	3	+1	-1	+1	-1	75
	4	+1	+1	+1	+1	103

x_1, x_2 – кодовані фактори, x_0 – фіктивний фактор.

За додатковими дослідом $m_0 = 3$, які були проведені на верхньому рівні плану, визначено похибку експерименту $s_{II}^2 = 2,33$.

План ПФЕ 2^2 дає можливість побудувати функцію відгуку у вигляді полінома, який для числа факторів $n = 2$ має вигляд (1).

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 \quad (1)$$

При статистичній обробці експериментальних даних було застосовано критерій Стьюдента для оцінки значимості коефіцієнтів математичної моделі. Критичне значення критерію для рівня значущості $\alpha = 0,05$ та кількості ступенів вільності $f = 2$ складає $t_{\text{таб}} = 2,31$. Згідно з критерієм Стьюдента додаток рівняння регресії (1), що показує вплив взаємодії факторів x_1x_2 , виявився незначимим.

За результатами статистичної обробки даних було отримане рівняння регресії першого порядку для кодованих значень факторів:

$$Y = 85 + 13x_1 + 3,5x_2 \quad (2)$$

Адекватність отриманої математичної моделі (2) була оцінена за критерієм Фішера для рівня значущості $\alpha = 0,05$, кількості ступенів вільності $f_1 = 1$, $f_2 = 2$, $F_{\text{крит}} = 18,51$. Модель адекватно описує залежність приросту біомаси черв'яків у процесі вермікомпостування в досліджуваній області системи кодованих факторів x_1, x_2 від вологості компосту та рН, оскільки розрахункове значення критерію Фішера менше від критичного значення $F_p = 1,7 < F_{\text{крит}} = 18,51$.

Для системи реальних факторів z_1, z_2 математична модель має вигляд:

$$Y = -54,5 + 1,3z_1 + 7z_2 \quad (3)$$

На підставі отриманої математичної моделі (3) було проведено аналіз залежності приросту біомаси від значущих факторів. Результати представлені у графічному вигляді (рис.1, 2).

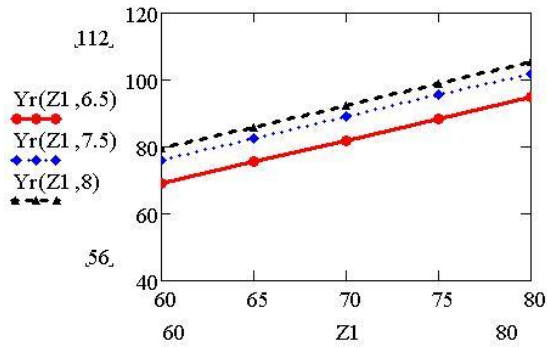


Рисунок 1 – Залежність приросту біомаси від вологості компосту

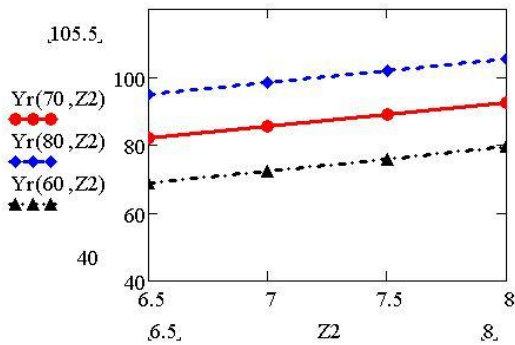


Рисунок 2 – Залежність приросту біомаси від рН

Дослідження приросту біомаси черв'яків проводилося з метою визначення оптимальних значень вологості компосту та рН, за яких приріст біомаси набуває оптимального значення. Для досягнення цієї мети був поставлений екстремальний експеримент з використанням крокового методу Бокса–Уілсона.

Згідно з кроковим методом Бокса–Уілсона [14] для експериментального визначення координати екстремальної точки функції Y адекватне рівняння регресії (2), що отримане у результаті реалізації факторного експерименту першого порядку, дає можливість визначити напрям пошуку максимуму. Цільова функція зростає швидше всього в напрямку градієнта.

Для здійснення руху вздовж градієнта значення факторів у натуральному вигляді Z_j змінюються пропорційно до $b_j \Delta_j$:

$$h_j = \frac{b_j \Delta_j}{\max |b_j \Delta_j|} h,$$

де h – значення кроку для фактора з максимальним значенням $b_j \Delta_j$, h_j – значення кроку для інших факторів, b_j – коефіцієнти при кодіваних факторах рівняння (2), Δ_j – інтервали варіювання факторів.

Початкові значення кроків наведені в табл. 3.

Таблиця 3. – Початкові значення кроків

	z_1	z_2
Нульовий рівень	70	7,25
Інтервал варіювання Δ_j	10	0,75
Коефіцієнт регресії	13	13,5
$b_j \Delta_j$	13	2,625
$b_j \Delta_j / \max b_j \Delta_j $	1	0,02
Крок h_j	2	0,04

Пошук оптимуму починали із центра плану з основним рівнем факторів. При виконанні кроків деякі дослідження можна проминути, вони «уявні». У процесі руху необхідно враховувати допустимі значення при обмеженнях на незалежні змінні та умови дослідження, тому значення деяких факторів фіксується (z_1) та округлюється (z_2). Результати реалізації дослідів наведені в табл. 4.

Таблиця 4. – Результати реалізації дослідів

		z_1	z_2	Y
Досліди				
1	реалізований	72	7,3	100,7
2	уявний	74	7,33	–
3	уявний	76	7,37	–
4	реалізований	78	7,4	102,4
5	уявний	80	7,45	–
6	реалізований	80	7,5	101,5

Набільше значення вихідного параметра досягнуто у 4 досліді. Таким чином, слід вважати, що приріст біомаси набуває максимального значення при вологості компосту $z_1 = 78\%$ та рН $z_2 = 7,4$. Максимальний приріст біомаси черв'яків складає 102,4 г.

Склад отриманого вермікомпосту наведено в табл. 5

Таблиця 5 – Хімічний склад вермікомпосту

Показник	Вміст, %
Вологість	59,33
Суха органічна речовина	37,5
Гумусові речовини	2,11/5,19
Загальний азот, N	0,42/1,03
Загальний фосфор, P_2O_5	0,41/1,02
Загальний калій, K_2O	0,54/1,32
рН	7,2

З даних таблиці видно, що за змістом органічної речовини, загального азоту, фосфору і калію

вермікомпост відповідає вимогам стандарту до органічних добрив [15] Біогумус володіє високими потенційними запасами основних елементів не тільки органічного, але і мінерального живлення і являє собою цінне органічне добриво.

Висновки. Визначено оптимальні параметри середовища, при яких черв'яки виду *Eisenia foetida* володіють найбільш високою біологічною активністю в субстратах, що містять зброжений свинячий гній: рН 7,4, вологість 78 %. За таких значень приріст біомаси черв'яків складає 102,4 г.

В результаті вермікомпостування субстрату отриманий продукт (вермікомпост, біогумус), що відповідає вимогам стандарту до органічних добрив.

Побудована математична модель процесу, що дозволяє розрахувати приріст біомаси черв'яків при різних можливих комбінаціях факторів процесу вермікомпостування.

Список літератури

1. Державна служба статистики України. Вилучено з http://www.ukrstat.gov.ua/operativ/oper_new.html ідходів у 2019 році
2. Al Seadi, T. Quality management of digestate from biogas plants used as fertilizer // T. Al Seadi, C.T. Lukehurst. – IEA Bioenergy, 2012. – 38 p.
3. Macadi, M. Digestate: A New Nutrient Source – Review / M. Macadi // Biogas; ed. By S. Kumar. – Croatia: InTech, 2012. – P. 295–310.
4. Агрохимическая характеристика и удобрительные свойства продуктов метанового брожения отходов животноводства / Д.Я. Костенберг [и др.] // Анаэробная биологическая обработка сточных вод: тез. докл. науч.–технич. конф. – Кишинев, 1988. – С. 158–159.
5. Bath, B. Organic household wastes as a nitrogen source in leek production / B. Bath, B. Ramert // Acta. Agr. Scand. Sect. B–Soil Pl. – 2000. – Vol. 49. – P. 201–208.
6. Визла Р.Р. Эффективность действия сброженного навоза / Р.Р. Визла // Удобрение полевых культур в системе интенсивного земледелия / ЛатНИИ земледелия. – Рига, 1990. – С. 43–59.
7. Лапа В.В. Эффективность внесения органических удобрений, получаемых на выходе действующих биогазовых установок, при возделывании кукурузы на дерново-подзолистых почвах / В.В. Лапа, Т.М. Серая, Е.Н. Богатырева // Земляробства і ахова раслін. – 2011. – № 3. – С. 24–27.
8. Тарасов С.И. Метангенерация отходов животноводства. Агрономическая эффективность использования эфлюента / С.И. Тарасов // Экология и сельскохозяйственные технологии: агроинженерные решения: материалы 7-й междунар. науч.–практ. конф., СПб, 17–19 мая 2011 г. – Санкт–Петербург, 2011. Т.3. – С. 64–70.
9. Семенов И.В. Оборудование и процессы метанового сбраживания органических отходов : монография / И.В. Семенов, М.Г. Зинченко. – Х. : НТУ «ХПИ», 2012. – 272 с.
10. Емцев В.Т. Микробиология: учебник для академического бакалавриата / В.Т. Емцев, Е.Н. Мишустин. – 8-е изд., – М.: Издательство Юрайт, 2018. – 428с.
11. Тарасов С.И. Влияние метангенерации на изменение свойств

навоза, помета, их удобрительную эффективность. Итоги и задачи исследований / С.И. Тарасов // Системы использования органических удобрений и возобновляемых ресурсов в ландшафтном земледелии: Сб. докладов Всероссийской научно–практической конференции В 2–х т. Т. 2. – Владимир: ГНУ ВНИИОУ Россельхозакадемии. – 2013 г. – 254 с.

12. Ганжара Н.Ф. Современные способы биоконверсии органических отходов и получения высококачественных органических удобрений / Н.Ф. Ганжара, Р.Ф. Байбеков, Д.Ю. Колтыхов, И.В. Андреева, О.Е. Ефимов // Известия ТСХА, выпуск 1, 2007 с 133–141
13. Sherman–Huntoon, R. Latest developments in mid-to-large-scale vermicomposting // Biocycle. 2000, 41(11), p. 51–54.
14. Товажнянський Л.Л. Комп'ютерне моделювання у хімічній технології / Товажнянський Л.Л., Бабак Т.Г., Голубкіна О.О., Пономаренко С.Д., Сатарін А.В. – Харків, НТУ: «ХПІ» – 2011. – 606с.
15. ГОСТ 26712–94 Добрава органічні. Загальні вимоги до методів аналізу.

References (transliterated)

1. Derzhavna sluzhba statystryky Ukrainy. Vylucheno z http://www.ukrstat.gov.ua/operativ/oper_new.html idkhodiv u 2019 rotsi
2. Al Seadi, T. Quality management of digestate from biogas plants used as fertilizer // T. Al Seadi, C.T. Lukehurst. – IEA Bioenergy, 2012. – 38 p.
3. Macadi, M. Digestate: A New Nutrient Source – Review / M. Macadi // Biogas; ed. By S. Kumar. – Croatia: InTech, 2012. – P. 295–310.
4. Агрохимическая характеристика и удобрительные свойства продуктов метанового брожения отходов животноводства / Д.Я. Костенберг [и др.] // Анаэробная биологическая обработка сточных вод: тез. докл. науч.–технич. конф. – Кишинев, 1988. – С. 158–159.
5. Bath, B. Organic household wastes as a nitrogen source in leek production / B. Bath, B. Ramert // Acta. Agr. Scand. Sect. B–Soil Pl. – 2000. – Vol. 49. – P. 201–208.
6. Vizla R.R. E'ffektivnost' dejstviya sbrozhenogo navoza / R.R. Vizla // Udobrenie polevy'kh kul'tur v sisteme intensivnogo zemledeliya / LatNII zemledeliya. – Riga, 1990. – С. 43–59.
7. Lapa V.V. E'ffektivnost' vneseniya organicheskikh udobrenij, poluchaemy'kh na vy'khode dejstvuyushhikh biogazovy'kh ustanovok, pri vozdel'vaniy kukuruzy' na dernovo–podzolisty'kh pochvakh / V.V. Lapa, T.M. Seraya, E.N. Bogaty'reva // Zemlyarobstva i akhova raslin. – 2011. – # 3. – С. 24–27.
8. Tarasov S.I. Metangeneraciya otkhodov zhivotnovodstva. Agronomicheskaya e'ffektivnost' ispol'zovaniya e'fflyuenta / S.I. Tarasov // E'kologiya i sel'skokhozyajstvenny'e tekhnologii: agroinzhenerny'e resheniya: materialy' 7–j mezhdunar. nauch.–prakt. konf., SPb, 17–19 maya 2011 g. – Sankt–Peterburg, 2011. T.3. – С. 64–70.
9. Semenenko I.V. Oborudovanie i processy' metanovogo sbrazhivaniya organicheskikh otkhodov : monografiya / I.V. Semenenko, M.G. Zinchenko. – Kh. : NTU «KhPI», 2012. – 272 s.
10. Emceev V.T. Mikrobiologiya: uchebnik dlya akademicheskogo bakalavriata / V.T. Emceev, E.N. Mishustin. – 8–e izd., – M.: Izdatel'stvo Yurajt, 2018. – 428s.
11. Tarasov S.I. Vliyanie metangeneraczii na izmenenie svojstv navoza, pometa, ikh udobritel'nyu e'ffektivnost'. Itogi i zadachi issledovaniy / S.I. Tarasov // Sistemy' ispol'zovaniya organicheskikh udobrenij i vozobnovlyaemy'kh resursov v landshaftnom zemledelii: Sb. dokladov Vserossijskoj nauchno–

- prakticheskoy konferencii V 2–kh t. T. 2. – Vladimir: GNU VNIIOU Rossel'khozakademii. – 2013 g. – 254 s
12. Ganzhara N.F. Sovremennyye sposoby' biokonversii organicheskikh otkhodov i polucheniya vy'sokokachestvenny'kh organicheskikh udobrenij / N.F. Ganzhara, R.F. Bajbekov, D.Yu. Kolty'khov, I.V. Andreeva, O.E. Efimov // Izvestiya TSKhA, vy'pusk 1, 2007 s 133–141
13. Sherman–Huntoon, R. Latest developments in mid-to-large-scale vermicomposting // Biocycle. 2000, 41(11), p. 51–54.
14. Tovazhnyans'kij L.L. Komp'yuterne modelyuvannya u khi'mi'chni'j tekhnologi'yi / Tovazhnyans'kij L.L., Babak T.G., Golubki'na O.O., Ponomarenko Ye.D., Satari'n A.V. – Kharki'v, NTU: «KhPI» – 2011.– 606s.
15. HOST 26712–94 Dobryva orhanichni. Zahalni vymohy do metodiv analizu.

Надійшла (received) 11.03.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Зінченко Марія Георгіївна (Zinchenko Mariya Georgievna, Zinchenko Mariya) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор, кафедра хімічної техніки та промислової екології; м. Харків, Україна; ORCID: [http://orcid.org/\(0000-0001-7984-2881\)](http://orcid.org/(0000-0001-7984-2881)); e-mail: mazinchen999@gmail.com.

Пономаренко Євгенія Дмитрівна (Ponomarenko Evgeniya Dmitrievna, Ponomarenko Evgeniya) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент, кафедра інтегрованих технологій, процесів і апаратів; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9878-6093>; e-mail: yevgeniya.ponomarenko@gmail.com.

Шумейко Катерина Русланівна (Shumeiko Ekaterina Ruslanovna, Shumeiko Kateryna) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», бакалавр, кафедра хімічної техніки та промислової екології; м. Харків, Україна; e-mail: ekaterinashumeiko5@gmail.com.



К. В. ШЕВЧЕНКО, А. Б. ГРИГОРОВ

ЗАЙМИСТІТЬ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ФРАКЦІЙ, ОТРИМАНИХ ДЕСТРУКЦІЄЮ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ

В статті розглянуто можливість використання вуглеводневих фракцій – продуктів термічної деструкції полімерної сировини (поліетиленової та поліпропіленової) при атмосферному тиску у якості компонентів товарних дизельних палив. Такий підхід дозволить, з одного боку поліпшити властивості товарного дизельного палива, з іншого – підвищити конкурентоспроможність продукції вітчизняного виробництва. Крім цього, також частково вирішується проблема, що пов'язана з накопиченням полімерних відходів і їх негативним впливом на навколишнє середовище.

Встановлено характер залежностей між такими показниками якості досліджуваних фракцій 160–350 °С, 200–350 °С, 240–350 °С як температура самозаймання, температура початку кипіння фракції та цетанове число – показник, що характеризує займістість. Залежність температури самозаймання від температури початку кипіння фракцій має поліноміальний характер та свідчить про зменшення температури самозаймання при збільшенні температури початку кипіння фракцій. Залежність цетанового числа від температури початку кипіння фракцій має лінійний характер та свідчить про збільшення цетанового числа при збільшенні температури початку кипіння фракцій. Залежність цетанового числа від температури самозаймання фракцій має поліноміальний характер та свідчить про зменшення цетанового числа при збільшенні температури самозаймання фракцій.

Встановлено, що температура самозаймання досліджуваних фракцій не залежно від типу полімерної сировини, коливається у досить вузькому діапазоні, від 229 до 348 °С, а цетанове число – від 41 до 55 од. Спираючись на літературні данні, саме цей діапазон є близьким до діапазону, який мають товарні дизельні палива, а власне досліджені нами фракції можна використовувати при виробництві дизельного палива.

Ключові слова: дизельне паливо, вторинні енергоресурси, поліетилен, поліпропілен, продукти деструкції, якість, займістість, самозаймання, цетанове число.

К. В. ШЕВЧЕНКО, А. Б. ГРИГОРОВ

ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ДЕСТРУКЦИЕЙ ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ

В статье рассмотрена возможность использования углеводородных фракций – продуктов термической деструкции полимерного сырья (полиэтиленового и полипропиленового) при атмосферном давлении в качестве компонентов товарных дизельных топлив. Такой подход позволяет, с одной стороны улучшить свойства товарного дизельного топлива, с другой – повысить конкурентоспособность продукции отечественного производства. Кроме того, также частично решается проблема, связанная с накоплением полимерных отходов и их негативным влиянием на окружающую среду.

Установлен характер зависимостей между такими показателями качества фракций 160–350 °С, 200–350 °С, 240–350 °С как температура самовоспламенения, температура начала кипения фракции и цетановым числом – показатель, характеризующий воспламеняемость. Зависимость температуры самовоспламенения от температуры начала кипения фракций имеет полиномиальный характер и свидетельствует об уменьшении температуры самовоспламенения при увеличении температуры начала кипения фракций. Зависимость цетанового числа от температуры начала кипения фракций имеет линейный характер и свидетельствует об увеличении цетанового числа при увеличении температуры начала кипения фракций. Зависимость цетанового числа от температуры самовоспламенения фракций имеет полиномиальный характер и свидетельствует об уменьшении цетанового числа при увеличении температуры самовоспламенения фракций. Установлено, что температура самовоспламенения исследуемых фракций независимо от типа полимерного сырья, колеблется в довольно узком диапазоне, от 229 до 348 °С, а цетановое число – от 41 до 55 од. Опираясь на литературные данные отметим, что именно этот диапазон близок к диапазону, который имеют товарные дизельные топлива, а исследованные нами фракции можно использовать при производстве дизельного топлива.

Ключевые слова: дизельное топливо, вторичные энергоресурсы, полиэтилен, полипропилен, продукты деструкции, качество, воспламеняемость, самовозгорание, цетановое число.

K. V. SHEVCHENKO, A. B. GRIGOROV

FLAMMABILITY OF HYDROCARBON FRACTIONS OBTAINED BY DESTRUCTION OF POLYMER RAW MATERIALS

The article discusses the possibility of using hydrocarbon fractions – products of thermal destruction of polymer raw materials (polyethylene and polypropylene) at atmospheric pressure as components of commercial diesel fuels. This approach allows, on the one hand, to improve the properties of commercial diesel fuel, on the other, to increase the competitiveness of domestically produced products. In addition, the problem associated with the accumulation of polymer waste and their negative impact on the environment is also partially solved.

© К. В. Шевченко, А. Б. Григоров, 2021

The nature of the dependences between such indicators of the quality of fractions 160–350 °C, 200–350 °C, 240–350 °C as the autoignition temperature, the initial boiling point of the fraction and the cetane number as an indicator characterizing the flammability, has been established. The dependence of the autoignition temperature on the boiling point of the fractions has a polynomial character and indicates a decrease in the autoignition temperature with an increase in the boiling point of the fractions. The dependence of the cetane number on the initial boiling point of the fractions is linear and indicates an increase in the cetane number with an increase in the initial boiling point of the fractions. The dependence of the cetane number on the autoignition temperature of the fractions has a polynomial character and indicates a decrease in the cetane number with an increase in the autoignition temperature of the fractions.

It was found that the autoignition temperature of the investigated fractions, regardless of the type of polymer raw material, fluctuates in a rather narrow range, from 229 to 348 °C, and the cetane number – from 41 to 55 units. Based on the literature data, we note that exactly this range is close to the range that commercial diesel fuels have, and the fractions studied by us can be used in the production of diesel fuel.

Key words: diesel fuel, secondary energy resources, polyethylene, polypropylene, de-gradation products, quality, flammability, spontaneous combustion, cetane number.

Вступ. В умовах інтеграції України з Європейським Союзом (ЄС) вітчизняна нафтопереробна галузь зіткнулася з певними складнощами, пов'язаними з жорсткими вимогами до моторних та котельних палив, зокрема по вмісту сірки і інших сполук, які потрапляють із продуктами згоряння палива до навколишнього середовища та чинять на нього негативний вплив. Наявна вуглеводнева сировина та діючи технологічні схеми очищення паливних фракцій не здатні задовольнити існуючий попит на якісне паливо в умовах прийнятих в Україні стандартів екологічної безпеки.

В геополітичних умовах, що склалися навколо України, найбільш раціональним та найменш затратним рішенням цієї проблеми є використання у складі товарних палив компонентів, які отримані з вторинних енергоресурсів і здатні поліпшувати якість палив та знижувати їх собівартість [1]. При цьому використання таких компонентів потребує всебічного та глибокого дослідження їх фізико-хімічних властивостей, визначення класу їх небезпечності та впливу на довкілля продуктів їх згоряння.

Аналіз основних досягнень і літератури. Проведені дослідження, які представлені у роботах [2–5] свідчать про можливість використання продуктів термічної деструкції полімерної сировини (поліетиленів великого та низького тиску (ПВД та ПНД), поліпропілену (ПП)) у якості компонентів товарних дизельних палив. Але при цьому такий показник, як займістість отриманих фракцій – компонентів, не досліджувався.

У відповідності до практичного досвіду застосування дизельних палив у двигунах внутрішнього згоряння (ДВЗ), займістість дизельних палив відноситься до числа їх найважливіших властивостей, від неї залежить легкість запуску та характер роботи власне двигуна [6, 7].

Займістість дизельного палива пов'язана з періодом затримки самозаймання (ПЗС). При високих значеннях ПЗС – відбувається перевитрата палива,

збільшується швидкість наростання тиску у циліндрі, що призводить до роботи двигуна в умовах ударних навантажень і як наслідок, до зменшення його моторесурсу. При зменшенні ПЗС відбувається погіршення утворення суміші палива з повітрям, відбувається зниження потужності двигуна та відбувається перевитрата палива [8, 9]. Займістість залежить від групового та хімічного складу дизельного палива та оцінюється таким показником як цетанове число (ЦЧ) [10, 11].

Зважаючи на важливість ЦЧ, цей показник входить до переліку показників [12], які підлягають обов'язковому визначенню у випадку розробки нових зразків дизельних палив, при зміні сировини для їх виробництва або при використанні у їх складі нових альтернативних компонентів.

Метою роботи є: визначення показнику ЦЧ для фракцій отриманих термічною деструкцією полімерної сировини та дослідження взаємозв'язку між ЦЧ, температурою початку кипіння ($t_{п.к.}$, °C) та самозаймання ($t_{с.з.}$, °C) фракцій.

Методи дослідження. Проведене нами лабораторне дослідження включало у себе визначення ЦЧ за [13] та температури самозаймання продуктів (фракцій з температурами википання 160–350 °C; 200–350 °C; 240–350 °C) деструкції полімерної сировини, отриманих при атмосферному тиску. Причому, визначення температури самозаймання проводилося на приладі конструкція якого, наведено на рис. 1.

Методика визначення температури самозаймання полягає у заповненні сталевого тигля (2) досліджуваним зразком при температурі навколишнього середовища так, щоб верх меніска точно збігався з міткою на тиглі. Загальний об'єм досліджуваного зразка складає 100 см³. Далі тигель (2) встановлюється у електричну пічку (1), а у досліджуваний зразок опускають термометр (4), який закріплено тримачем (3) на штативі (5). Керування нагрівом здійснюється за допомогою лабораторного автотрансформатору. На початку випробування зразок нагрівають зі швидкістю до 20 °C/хв. а за 50 °C до



передбачуваної температури самозаймання, швидкість нагріву зменшують до 2–3 °C/хв. Під час проведення дослідження необхідно запобігати руху повітря близько тигля зі зразком. Далі, за допомогою термометру (4) реєструють найнижчу температура досліджуваного зразка, при якій відбувається займання парів зразка і виникає стійке горіння протягом не менше 5 с. Цю температуру вважають як спостережувану температуру самозаймання досліджуваного зразка.

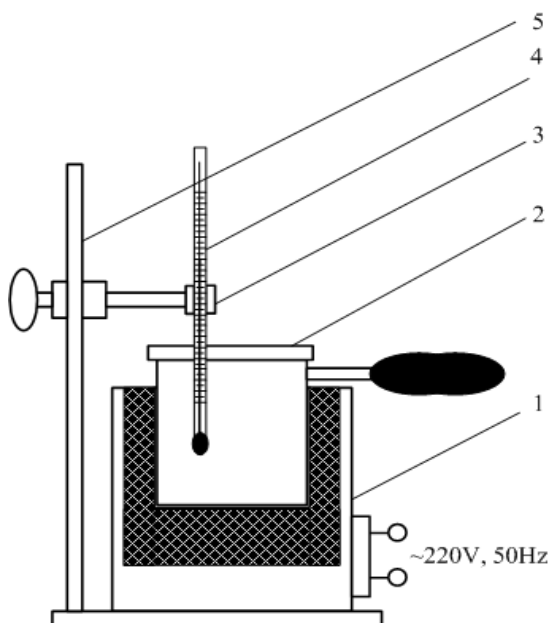


Рисунок 1 – Прилад для визначення температури самозаймання:

1 – електрична пічка; 2 – сталевий тигель; 3 – тримач;
4 – термометр; 5 – штатив

Скореговане на атмосферний тиск значення температури самозаймання розраховується за формулою наступного вигляду:

$$T_{c.z.} = T_{c.z.v.} + 0,25 \ln(1,3 - p) \quad (1)$$

де $T_{c.z.v.}$ – температура самозаймання, визначена при барометричному тиску навколишнього середовища, °C; p – барометричний тиск навколишнього середовища, кПа.

Результати експериментальних досліджень.

Результати проведених досліджень представлено у графічному вигляді (див. рис. 2–4) як залежності $t_{c.z.}$, ЦЧ від $t_{п.к.}$ та ЦЧ від $t_{c.z.}$. Незалежно від типу полімерної сировини зі збільшенням величини $t_{п.к.}$ у всіх досліджуваних пробах відбувається зменшення величини $t_{c.z.}$ та збільшення величини ЦЧ.

Характер отриманих залежностей є повністю ідентичним до існуючих залежностей, що були отримані вітчизняними та закордонними

дослідниками для дизельних фракцій та товарних дизельних палив нафтового походження. А саме, при збільшенні температури кипіння фракції відбувається зменшення температури самозаймання та збільшення ЦЧ [7, 8].

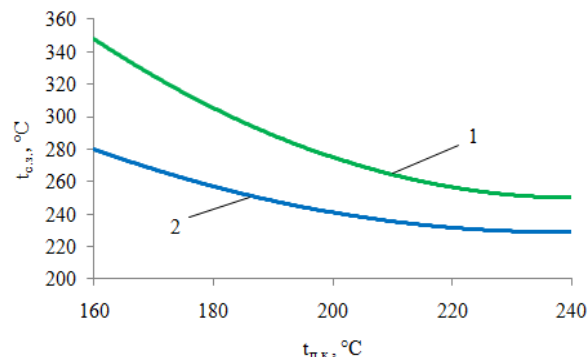


Рисунок 2. – Залежність $t_{c.z.}$ від $t_{п.к.}$ (а):

1 – для фракцій з поліетиленової сировини;
2 – для фракцій з поліпропіленової сировини

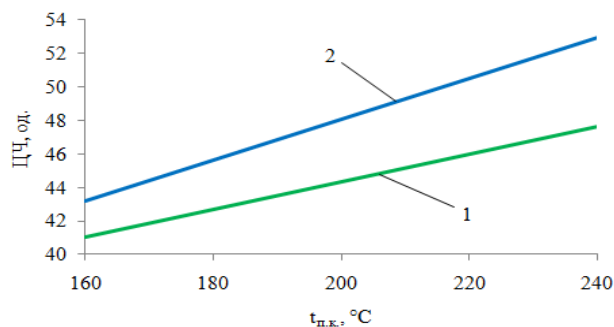


Рисунок 3. – Залежність ЦЧ від $t_{п.к.}$ (а):

1 – для фракцій з поліетиленової сировини;
2 – для фракцій з поліпропіленової сировини

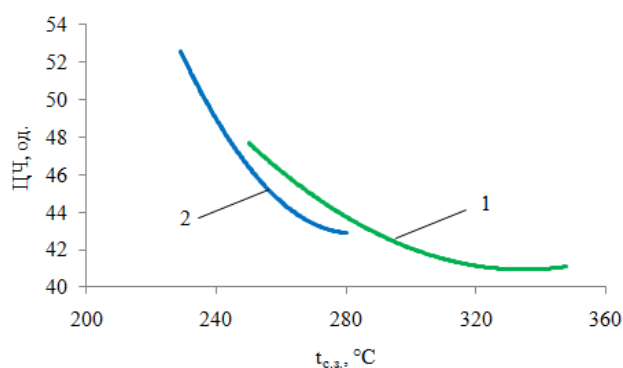


Рисунок 4. – Залежність ЦЧ від $t_{c.z.}$ (а):

1 – для фракцій з поліетиленової сировини;
2 – для фракцій з поліпропіленової сировини

Представлена на рис. 4 залежність показує, що зі збільшенням величини $t_{c.z.}$ у всіх досліджуваних пробах відбувається зменшення величини ЦЧ. Розраховані рівняння регресії для кожної отриманої залежності наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Рівняння регресії для отриманих залежностей

Пара показників	Рівняння регресії в залежності від типу полімеру при $p=0,95$	
	Поліетилен	Поліпропілен
$t_{c.з.} - t_{п.к.}$	$t_{c.з.} = 0,015 \times t_{п.к.}^2 - 7,225 \times t_{п.к.} + 1120$	$t_{c.з.} = 0,0084 \times t_{п.к.}^2 - 4,0125 \times t_{п.к.} + 706$
$ЦЧ - t_{п.к.}$	$ЦЧ = 0,0825 \times t_{п.к.} + 27,867$	$ЦЧ = 0,1213 \times t_{п.к.} + 23,817$
$ЦЧ - t_{c.з.}$	$ЦЧ = 0,0009 \times t_{c.з.}^2 - 0,6297 \times t_{c.з.} + 146,36$	$ЦЧ = 0,0035 \times t_{c.з.}^2 - 1,9496 \times t_{c.з.} + 317,79$

Спираючись на багаторічний практичний досвід застосування дизельних палив у двигунах внутрішнього згорання зауважимо, що використання палива з ЦЧ < 40 од. призведе до жорсткої роботи двигуна, а при використанні дизельного палива з ЦЧ > 50 од. порушується повнота згорання палива та виникає його перевитрата [8]. Отже, оптимальний діапазон значень ЦЧ для товарних дизельних палив знаходиться у межах від 40 до 50 одиниць, що, за винятком фракції 240–350 °С, відповідає діапазону ЦЧ досліджуваних нами зразків – продуктів термічної деструкції полімерної сировини.

Висновки. Проведені дослідження показали, що температура самозаймання досліджуваних фракцій, які отримані шляхом термічної деструкції полімерної сировини (поліетиленової та поліпропіленової), знаходяться у діапазоні 229–348 °С), що є близьким до діапазону товарних дизельних палив. При цьому, значення метанових чисел цих фракцій коливаються від 41 до 55 од, що є також близьким до діапазону ЦЧ дизельних палив, що виробляються вітчизняною нафтопереробною промисловістю. Таким чином, виникає економічна доцільність використання цих фракцій не тільки як компонентів котельних та технологічних палив, а і при виробництві товарних дизельних палив. Але для цього необхідно провести більш детальні та всебічні дослідження.

Список літератури

1. Dergachova V. Strategies for development of Ukrainian energy market under conditions of geopolitical challenges / V. Dergachova, N. Pysar, O. Kyvliuk, D. Svyrydenko *Naukovyi // Visnyk NHU*. 2018. № 5 (167). P. 148–154. URL: http://nvngu.in.ua/jdownloads/pdf/2018/05/05_2018_Pysar.pdf
2. Mardupenko A. Production of boiler and furnace fuels from domestic wastes (polyethylene items) / Aleksey Mardupenko, Andrey Grigiriv, Irina Sinkevich, Alena Tulskaaya, Oleg Zelenskiy // *Petroleum & Coal journal*. – 2018. – Volume 60. – Issue 6. – P. 1149–1153.
3. Al-Salem S.M. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A re-view/ S.M. Al-Salem, P. Lettieri P, J. Baeyens // *Waste Management*. – 2009. – №29. – pp. 2625–43.

4. Gasoline and Diesel-like fuel production by continuous catalytic pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene mixtures over USY zeolite / Chantal Kassargy et al. // *Fuel* – 2018. – № 224. – pp.764–773.
5. Sarker M. Alternative diesel grade fuel transformed from polypropylene (pp) mu-nicipal waste plastic using thermal cracking with fractional column distillation / M. Sarker, M. M. Mamunor, M. Sadikur Rahman, M. Molla // *Energy and power engineering*. – 2012. – vol. 4. – pp. 165–172.
6. *Internal Combustion Engines: Performance, Fuel Economy and Emissions*. IMechE, London, 2013. – 256 p.
7. Kartashevich A.N. Flammability of New Diesel Fuels / A.N. Kartashevich, S.A. Plotnikov // *Russian Engineering Research*. – 2018. – Volume 38. – P. 424–427.
8. Avinash Kumar Agarwal. Effect of fuel injection timing and pressure on combustion, emissions and performance characteristics of a single cylinder diesel engine / Avinash Kumar Agarwal, Dhananjay Kumar Srivastava, Atul Dhar, Rakesh Kumar Maurya, Pravesh Chandra Shukla, Akhilendra Pratap Singh // *Fuel*. – 2013. – Volume 111. – P. 374–383.
9. Effects of fuel properties on exhaust emissions from diesel engines / Pi-qiang TAN, Jian-yong ZHAO, Zhi-yuan HU, Di-ming LOU, Ai-min DU, Di-ming DU // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2013. – Volume 41. – Issue 3. – P. 347–355.
10. Theodoros C. Zannis. Diesel Fuels: Characteristics, Performance and Environmental Impacts”, Chapter: “Critical Review of Conventional Fuel Composition and Properties on Diesel Engine Performance and Pollutant Emissions” / T. C. Zannis, R. Papagiannakis, E.A. Yfantis, Y. Leventis. Nova Publishers, 2013. – 94p.
11. Ickes A.M. Effect of fuel cetane number on a premixed diesel combustion mode / A.M. Ickes, S.V. Bohac, D.N. Assanis // *International Journal of Engine Research*. – 2009. – 10(4). – P. 251–263.
12. ДСТУ 7688:2015. Паливо дизельне ЄВРО. Технічні умови. / Український науково-дослідний інститут нафтопереробної промисловості «МАСМА» (УкрНДІП «МАСМА»). Дата початку дії 01.01.2016. – 16 с.
13. ДСТУ 8735:2017 «Паливо дизельне. Метод визначення цетанового числа» / Технічний комітет стандартизації «Стандартизація продуктів нафтопереробки і нафтохімії» (ТК 38). Дата початку дії 01.03.2018. – 12 с.

References (transliterated)

1. Dergachova V. Strategies for development of Ukrainian energy market under conditions of geopolitical challenges / V. Dergachova, N. Pysar, O. Kyvliuk, D. Svyrydenko *Naukovyi // Visnyk NHU*. 2018. № 5 (167). P. 148–154. URL: http://nvngu.in.ua/jdownloads/pdf/2018/05/05_2018_Pysar.pdf
2. Mardupenko A. Production of boiler and furnace fuels from domestic wastes (polyethylene items) / Aleksey Mardupenko, Andrey Grigiriv, Irina Sinkevich, Alena Tulskaaya, Oleg Zelenskiy // *Petroleum & Coal journal*. – 2018. – Volume 60. – Issue 6. – P. 1149–1153.
3. Al-Salem S.M. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A re-view/ S.M. Al-Salem, P. Lettieri P, J. Baeyens // *Waste Management*. – 2009. – №29. – pp. 2625–43.
4. Gasoline and Diesel-like fuel production by continuous catalytic pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene mixtures over USY zeolite / Chantal Kassargy et al. // *Fuel* – 2018. – № 224. – pp.764–773.
5. Sarker M. Alternative diesel grade fuel transformed from polypropylene (pp) mu-nicipal waste plastic using thermal cracking



- with fractional column distillation / M. Sarker, M. M. Mamunor, M. Sadikur Rahman, M. Molla // Energy and power engineering. – 2012. – vol. 4. – pp. 165–172.
6. Internal Combustion Engines: Performance, Fuel Economy and Emissions. IMechE, London, 2013. – 256 p.
7. Kartashevich A.N. Flammability of New Diesel Fuels / A.N. Kartashevich, S.A. Plotnikov // Russian Engineering Research. – 2018. – Volume 38. – P. 424–427.
8. Avinash Kumar Agarwal. Effect of fuel injection timing and pressure on combustion, emissions and performance characteristics of a single cylinder diesel engine / Avinash Kumar Agarwal, Dhananjay Kumar Srivastava, Atul Dhar, Rakesh Kumar Maurya, Pravesh Chandra Shukla, Akhilendra Pratap Singh // Fuel. – 2013. – Volume 111. – P. 374–383.
9. Effects of fuel properties on exhaust emissions from diesel engines / Pi-qiang TAN, Jian-yong ZHAO, Zhi-yuan HU, Di-ming LOU, Ai-min DU, Di-ming DU // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2013. – Volume 41. – Issue 3. – P. 347–355.
10. Theodoros C. Zannis. Diesel Fuels: Characteristics, Performance and Environmental Impacts”, Chapter: “Critical Review of Conventional Fuel Composition and Properties on Diesel Engine Performance and Pollutant Emissions” / T. C. Zannis, R. Papagiannakis, E.A. Yfantis, Y. Levendis. Nova Publishers, 2013. – 94p.
11. Ickes A.M. Effect of fuel cetane number on a premixed diesel combustion mode / A.M. Ickes, S.V. Bohac, D.N. Assanis // International Journal of Engine Research. – 2009. – 10(4). – P. 251–263.
12. DSTU 7688:2015. Palyvo dyzel ne YEVIRO. Tekhnichni umovy. / Ukrainy ky naukovo-doslidnyy instytut naftopererobnoyi promyslovosti «MASMA» (UkrNDINP «MASMA»). Data pochatku diyi 01.01.2016. – 16 s.
13. DSTU 8735:2017 «Palyvo dyzel ne. Metod vyznachennya tsetanovoho chysla» / Tekhnichnyy komitet standartyzatsiyi «Standartyzatsiya produktiv naftopererobky i naftokhimiyi» (TK 38). Data pochatku diyi 01.03.2018. – 12 s.

Надійшла (received) 23.03.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Шевченко Кирило Володимирович (Шевченко Кирил Владимирович, Shevchenko Kyryl Volodymyrovych) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4819-4663>; e-mail: drekstar2007@gmail.com.

Григоров Андрій Борисович, (Григоров Андрей Борисович, Grigorov Andriy Borysovych) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технологія переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5370-7016>; e-mail: grigorovandrey@ukr.net.

ABDULHADI SAIF ALI, A.G. TULSKA, V.B. BAYRACHNYI, I.V. SYNKEVICH

ON THE KINETICS OF ANODIC PROCESSES AT OXIDATION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF DIMETHYL SULFOXIDE

Dimethyl sulfoxide is a feedstock for a large number of organic substances syntheses. Nowadays research is considerably focused on the production of general products of dimethyl sulfoxide oxidation – dimethyl sulfone and methane sulfonic acid. Dimethyl sulfone is well-known as a food supplement for the treating and strengthening of human joints and ligaments. dimethyl sulfone is basically synthesized by oxidation of dimethyl sulfoxide in hot 30 % hydrogen peroxide in glacial acetic acid. Synthesis is accompanied by significant losses of hydrogen peroxide, the target product has to be significantly purified. It becomes possible to control the synthesis of pure dimethyl sulfone and methane sulfonic acid when using the electrochemical method of oxidation of dimethyl sulfoxide in its aqueous solution with chemically resistant anode and high overvoltage of oxygen reaction. Controlled synthesis is relevant because sulfur tends to change the oxidation rate. Study of kinetics of anodic processes at platinum electrode was performed in the dimethyl sulfoxide concentration range about 1.0...4.0 mol·dm⁻³. Current raise was observed at potentials that are more positive than 1.3...1.4 V. This potential range corresponds to oxygen release. Dissolved sulfuric acid (0.2 mol·dm⁻³) was added in order to inhibit the oxygen release and achieve the potential for the formation of peroxide radicals in aqueous solutions of dimethyl sulfoxide. It is known that sulfate ions are adsorbed on the surface of the platinum anode, displacing molecules of protonated water. This allows to shift the potentials and increase of the electrolysis current in 0.2 mol·dm⁻³ H₂SO₄ to 1.7...1.9 V. It indicates the processes of formation of peroxide radicals on the surface of the platinum anode. Further shift of the anode potential into more positive area than 2.00...2.05 V leads to a rapid increase in current density. At such potentials, dimethyl sulfoxide and dimethyl sulfone are oxidized to methane sulfonic acid with a parallel oxygen and hydrogen peroxide release. Current–voltage study has shown that the oxidation of dimethyl sulfoxide in aqueous solutions runs through the formation of dimethyl sulfone. When conducting electrochemical synthesis with control of the anode potential, it is possible to produce dimethyl sulfone without further oxidation to methane sulfonic acid. The addition of 0.2 mol·dm⁻³ H₂SO₄ to aqueous dimethyl sulfoxide solutions inhibits oxygen release and intensifies oxidation of dipole dimethyl sulfoxide molecules adsorbed on the platinum surface. The influence of adsorption processes on the kinetics of anode processes at the platinum anode in aqueous solutions of dimethyl sulfoxide at high anode potentials has been studied.

Keywords: dimethyl sulfoxide, dimethyl sulfone, methane sulfonic acid, controlled synthesis, platinum electrode, oxygen release, peroxide radicals, ultimate current

АБДУЛХАДІ САІФ АЛІ, А.Г. ТУЛЬСЬКА, В.Б. БАЙРАЧНИЙ, І.В. СІНКЕВИЧ

КІНЕТИКА АНОДНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ОКИСЛЕННІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДУ

Диметилсульфоксид є сировиною у великій кількості синтезів органічних речовин. Значний інтерес являє одержання цільових продуктів окислення диметилсульфоксиду – диметилсульфону та метан сульфокислоти. Диметилсульфон поширений як харчова домішка, що призначена для лікування і укріплення суглобів і зв'язок людини. За звичай, диметилсульфон синтезують шляхом окислення диметилсульфоксиду гарячим 30%–ним розчином пероксиду водню в крижаній оцтовій кислоті. Синтез супроводжується значними втратами пероксиду водню, цільовий продукт підлягає багатоступеневому очищенню. Можливості керованого синтезу диметилсульфону і МСК високої чистоти з'являються при застосуванні електрохімічного методу окислення диметилсульфоксиду у його водному розчині на мало зношуваному аноді з високою перенапругою кисневої реакції. Можливості такого керованого синтезу є актуальними через здатність сульфору до легкої зміни ступеня окислення. Дослідження кінетики анодних процесів на платиновому електроді проводили в діапазоні концентрацій 1,0...4,0 моль·дм⁻³ диметилсульфоксиду. Підйом струму електролізу спостерігався при потенціалах, що є більш позитивними за 1,3...1,4 В. За таких потенціалів на платиновому аноді, вкритому шаром оксидів платини, відбувається виділення кисню. Для гальмування процесу виділення кисню і досягнення потенціалів утворення пероксидних радикалів у водні розчини диметилсульфоксиду додали сульфатну кислоту у кількості 0,2 моль·дм⁻³. Це дозволяє зсунути потенціали підйому струму електролізу у 0,2 моль·дм⁻³ H₂SO₄ до 1,7...1,9 В. Що вказує на процеси утворення пероксидних радикалів на поверхні платинового аноду. При досягненні потенціалів 1,78...1,80 В спостерігається гранична густина анодного струму. Значення граничної густини анодного струму також залежить від концентрації диметилсульфоксиду. Так, для 1,0 моль·дм⁻³ диметилсульфоксиду, додаванням 0,2 моль·дм⁻³ H₂SO₄, гранична густина анодного струму складає 32 мА·см⁻², а для 4,0 моль·дм⁻³ диметилсульфоксиду, додаванням 0,2 моль·дм⁻³ H₂SO₄, – 55 мА·см⁻². Подальше підвищення концентрації диметилсульфоксиду в електроліті не призводить до збільшення граничної густини анодного струму. Це можна пояснити повним витісненням молекул протонованої води з поверхні платинового аноду і зникненням джерела утворення гідроксильних груп. Подальший зсув анодного потенціалу позитивніше за 2,00...2,05 В призводить до стрімкого зростання густини струму. При таких потенціалах диметилсульфоксид і диметилсульфон окислюються до метансульфонованої кислоти з паралельним перебігом процесів виділення кисню і пероксиду водню.

Ключові слова: диметилсульфоксид, диметилсульфон, метан сульфонова кислота, керований синтез, платиновий електрод, виділення кисню, пероксидні радикали, гранична густина струму.

© Abdulhadi Saif Ali, A.G. Tulska, V.B. Bayrachnyi, I.V. Synkevich, 2021

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 1(5) 2021
Edited with the demo version of
Infix Pro PDF Editor

To remove this notice, visit:
www.iceni.com/unlock.htm



КИНЕТИКА АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

Диметилсульфоксид является исходным реагентом в процессе синтеза большого ассортимента органических веществ. Значительный интерес представляет получение целевых продуктов окисления диметилсульфоксида – диметилсульфона и метан сульфоновой кислоты. Диметилсульфон распространен как пищевая добавка, предназначенная для лечения и укрепления суставов и связок человека. Обычно, диметилсульфон синтезируют путем окисления диметилсульфоксида горячим 30 % –ным раствором перекиси водорода в ледяной уксусной кислоте. Синтез сопровождается значительными потерями пероксида водорода, целевой продукт подлежит многоступенчатой очистке. Возможности управляемого синтеза диметилсульфона и МСК высокой чистоты появляются при применении электрохимического метода окисления диметилсульфоксида в его водном растворе на мало изнашиваемых аноде с высокой перенапряжением кислородной реакции. Возможности такого управляемого синтеза является актуальным из-за способности серы к легкому изменению степени окисления. Исследование кинетики анодных процессов на платиновом электроде проводили в диапазоне концентраций 1,0...4,0 моль·дм⁻³ диметилсульфоксида. Подъем тока при электролизе наблюдался при потенциалах, более положительных, чем 1,3...1,4 В. При таких потенциалах на платиновом аноде, покрытом слоем оксидов платины, происходит выделение кислорода. Для торможения процесса выделения кислорода и достижения потенциалов образования пероксидных радикалов в водные растворы диметилсульфоксида добавили сульфатную кислоту в количестве 0,2 моль·дм⁻³. Это позволяет сдвинуть потенциалы подъема тока электролиза до 1,7...1,9 В. Что указывает на процессы образования пероксидных радикалов на поверхности платинового анода. При достижении потенциалов 1,78...1,80 В наблюдается предельная плотность анодного тока. Значение предельной плотности анодного тока зависит от концентрации диметилсульфоксида. Так, для 1,0 моль·дм⁻³ диметилсульфоксида, с добавлением 0,2 моль·дм⁻³ H₂SO₄, предельная плотность анодного тока составляет 32 мА·см⁻², а для 4,0 моль·дм⁻³ диметилсульфоксида, с добавлением 0,2 моль·дм⁻³ H₂SO₄, – 55 мА·см⁻². Дальнейшее повышение концентрации диметилсульфоксида в электролите не приводит к увеличению предельной плотности анодного тока. Это можно объяснить полным вытеснением молекул протонированной воды с поверхности платинового анода и исчезновением источника образования гидроксильных групп. Дальнейшее смещение анодного потенциала выше 2,00...2,05 В приводит к стремительному росту плотности тока. При таких потенциалах диметилсульфоксид и диметилсульфон окисляются до метансульфоновой кислоты с параллельным протеканием процессов выделения кислорода и пероксида водорода.

Ключевые слова: диметилсульфоксид, диметилсульфон, метан сульфоновая кислота, управляемый синтез, платиновый электрод, выделение кислорода, пероксидные радикалы, предельная плотность тока.

Introduction. Dimethyl sulfoxide (DMSO) is a feedstock for a large number of organic substances syntheses. Nowadays research is considerably focused on the production of general products of DMSO oxidation – dimethyl sulfone (DMS) and methane sulfonic acid (MSA).

DMSO is indefinitely soluble in water. The dipole moment of DMSO is 13.21·10⁻³⁰ Кл·м (3.96 D), at which point it can be considered an aprotic bipolar solvent with high dielectric constant ($\epsilon = 46.7$). Sulfur has an unshared pair of electrons in the DMSO molecule [1,2], which makes it a participant of anodic reactions at high anode potentials. During the anodic process sulfur (IV) DMSO is easily oxidized to sulfur (VI) DMS.

DMS is well-known as a food supplement for the treating and strengthening of human joints and ligaments. DMS is basically synthesized by oxidation of DMSO in hot 30 % hydrogen peroxide in glacial acetic acid. Synthesis is accompanied by significant losses of hydrogen peroxide, the target product has to be significantly purified [1, 2].

At higher oxidation potentials, DMSO and DMS are oxidized to MSA. The initiators of the oxidation of DMSO and DMS are: concentrated sulfuric acid, peroxides, acetic anhydride, ozone, ultraviolet radiation [3 – 6].

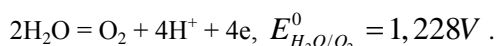
It becomes possible to control the synthesis of pure DMS and MSA when using the electrochemical method of oxidation of DMSO in its aqueous solution with chemically resistant anode and high overvoltage of oxygen reaction [7]. Controlled synthesis is relevant because sulfur tends to change the oxidation rate [8, 9].

Experiment methods. Anodic processes in DMSO water solutions were studied by voltammetry at a potentiostat P-45X. The study was performed in a three-electrode cell. As an anode there was used a platinum plate with the reaction surface 2.6 cm². The reverse side of the platinum plate and the drain were insulated with epoxy resin. The cathode was a platinum plate of a similar plane. The reference silver chloride electrode contacted the main electrode by means of the Lugin capillary through a glass key.

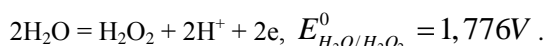
Aqueous solutions were prepared using chemically pure DMSO and distilled water. After that chemically pure sulfuric acid was added to the solution. The temperature of electrochemical studies was 291... 293 K. The oxidation products were analyzed by IR spectrometry.

Results and discussion. Study of kinetics of anodic processes at platinum electrode was performed in the DMSO concentration range about 1.0... 4.0 mol·дм⁻³. Current raise was observed at potentials that are more

positive than 1.3... 1.4 V. At such potentials platinum anode is covered with a layer of platinum oxides, oxygen is released according to the equation:



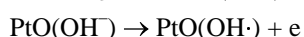
To get DMSO oxidized to DMS it is necessary to reach the potential of peroxide radicals formation. Particularly for hydrogen peroxide those potential have to be higher than:



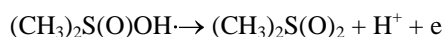
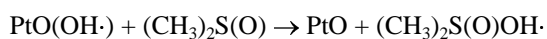
Dissolved sulfuric acid ($0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) was added in order to inhibit the oxygen release and achieve the potential for the formation of peroxide radicals in aqueous solutions of DMSO. It is known that sulfate ions are adsorbed on the surface of the platinum anode, displacing molecules of protonated water. This allows to shift the potentials and increase of the electrolysis current in $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ to 1.7... 1.9 V. It indicates the processes of formation of peroxide radicals on the surface of the platinum anode.

During the electrolysis of aqueous solutions of $1.0... 4.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ DMSO with the addition of $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, raise of electrolysis current begins at 1.4... 1.5 V. As the concentration of DMSO increases, the rise of potential of distribution of DMSO molecules into the anode layer decreases.

The following processes can be observed at potentials of 1.4... 1.5 V at the platinum anode:



Hydroxyl radicals adsorbed on the platinum anode are highly active [10 – 12]. They can take part both in the formation of oxygen and in the oxidation of dipole DMSO molecules adsorbed on the platinum surface:



The ultimate current density is reaches when the potentials reach 1.78... 1.80 V. The value of the limiting anode current density also depends on the DMSO concentration. Thus, for $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ DMSO, by adding $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, the limit density of the anode current is $32 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, and for $4.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ DMSO, by adding $0, 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, – $55 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. A further increase in the concentration of DMSO in the electrolyte does not

increase the limiting anode current density. This can be explained by the complete displacement of protonated water molecules from the surface of the platinum anode and the disappearance of the source of formation of hydroxyl groups.

Further shift of the anode potential into more positive area than 2.00... 2.05 V leads to a rapid increase in current density. At such potentials, DMSO and DMS are oxidized to MSA with a parallel oxygen and hydrogen peroxide release.

Significant influence of adsorption processes on the kinetics of anode processes at the platinum anode, at high anode potentials, depending on the DMSO concentration is presented at the figure.

For an aqueous solution of DMSO, with a concentration of $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, on the Current–voltage lines in the Tafel coordinates, 3 sites with electrochemical kinetics are observed. They consistently correspond to oxygen release area; release of hydrogen peroxide and oxidation of DMSO to DMS; oxidation of DMSO and DMS to MSA. When the concentration of the aqueous solution of DMSO reaches $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, the anode processes in the second and third sections of the Current–voltage lines depolarize by approximately 200 mV. Oxygen release potentials increased by 40... 50 mV due to the increasing participation of DMSO molecules in adsorption processes at the platinum anode.

A further increase in the concentration of the aqueous solution of DMSO to $4.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ leads to an increase in the anode potentials, in comparison with the aqueous solution of DMSO $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, by 150... 160 mV. Oxidation of DMSO is combined with the release of oxygen.

Nevertheless conducted research does not allow to determine the operating ranges of concentration of aqueous solutions of DMSO and current densities for each of the studied combined processes.

The next stage of research should be balance studies with the determination of the current output for each of the processes for the studied concentrations of aqueous solutions of DMSO and areas of potentials corresponding to electrochemical control.

Conclusions. Current–voltage study has shown that the oxidation of DMSO in aqueous solutions runs through the formation of DMS. When conducting electrochemical synthesis with control of the anode potential, it is possible to produce DMS without further oxidation to MSA. The addition of $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ to aqueous DMSO solutions inhibits oxygen release and intensifies oxidation of dipole DMSO molecules adsorbed on the platinum surface. The influence of adsorption processes on the



kinetics of anode processes at the platinum anode in aqueous solutions of DMSO at high anode potentials has been studied.

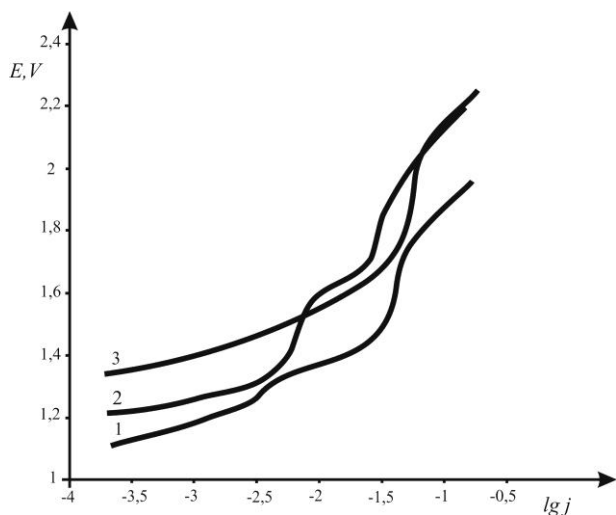


Fig 1. Current–voltage lines at high anode potentials, when the concentration of aqueous solutions of DMSO ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) is: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 4. Temperature is 293 K.

Список літератури

1. Беленький Л.И. Химия органических соединений серы. Общие вопросы. – М.: Химия, 1988. – 320 с.
2. Нейланд О.Я. Органическая химия: учебник для хим. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1990. – 751 с.
3. Дутка В.С. Кинетика окисления сульфоксидов пероксикислотами. Укр. хим. журн. – 1997. – Т. 63, № 1. – С. 51 – 54.
4. Чобан А.Ф. Окисление диметилсульфоксида пероксидом водорода в присутствии КОН. Журн. общ. химии. – 2008. – Т. 78, № 11. – С. 1838 – 1842.
5. Yoshibo O. Kinetics of the oxidation of dimethyl sulfoxide with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by sodium tungstates. Can. J. Chem. – 1981. – Vol. 59. – P. 718 – 722.
6. Gernon M. D. Environmental benefits of methanesulfonic acid. Comparative properties and advantages. / M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney. *Green Chem.* 1999, vol. 1, pp. 127–140.
7. H.S. Hibiiev. Ehlektrokhimicheskii sintez dimetilsul'fona i metansul'fokisloty iz dimetilsul'foksida / KH.S. Khibiev, K.O. Omarova, SH.SH. Khidirov // *Ehlektrokhimiya*. – 2010. – Т. 46. – № 8. – С. 1021.
8. Walsh Frank C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueousmethanesulfonic acid / Frank C.Walsh, Carlos Ponce de León // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – V. 259. – № 11. – P. 676 – 697.
9. Tul'skii G.G., Bairachnii V.B., Muratova O.M., Smirnov O.O. Kinetika sovmeshchennykh protsessov na anodakh s kombinirovannym oksidno–metallicheskim pokrytiem v rastvorakh sul'fatnoi kisloty // *Ukrainskii khimicheskii zhurnal*. –Kiev, – 2011. –Т. 77, – № 7–8. S 38 – 41.
10. Білоус Т.А., Тульська А.Г., Шахін І.Х., Самойленко С.О. Обґрунтування вибору промоторів утворення пероксо–груп для

електрохімічного синтезу пероксицетової кислоти. *Вісник НТУ «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, 2018. – № 39 (1315). – С. 14–18.

11. Білоус Т.А., Тульський Г.Г., Матрунчик О.Л. Обґрунтування складу електроліту для електрохімічного синтезу пероксицетової кислоти. *Вісник НТУ «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, 2017. № 49 (1270). С. 10–14.
12. Кравченко К. М., Павлов Б. В., Тульський Г. Г. Суміщені анодні процеси у розчинах сульфатної кислоти // *Вісник НТУ «ХПІ»*. – Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – X.: НТУ «ХПІ». – 2020. – № 4 (6). – С. 99 – 106.

References (transliterated)

1. Belen'kyj L.Y'. *Xy'my'ya organy'chesky'x soedy'neny'j sery. Obshhy'e voprosy.* – М.: Xy'my'ya, 1988. – 320 s.
2. Nejland O.Ya. *Organy'cheskaya xy'my'ya: uchebny'k dlya xy'm. specz. vuzov.* – М.: Vysh. shk., 1990. – 751 s.
3. Dutka V.S. *Ky'nety'ka oky'sleny'ya sul'foksy'dov peroksy'ky'slotamy'.* Ukr. xy'm. zhurn. – 1997. – Т. 63, № 1. – S. 51 – 54.
4. Choban A.F. *Oky'sleny'e dy'mety'lsul'foksy'da peroksy'dom vodoroda v pry'sutstvyy' KON.* Zhurn. obshh. xy'my'y'. – 2008. – Т. 78, № 11. – S. 1838 – 1842.
5. Yoshibo O. Kinetics of the oxidation of dimethyl sulfoxide with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by sodium tungstats. *Can. J. Chem.* – 1981. – Vol. 59. – P. 718 – 722.
6. Gernon M. D. Environmental benefits of methanesulfonic acid. Comparative properties and advantages. / M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney. *Green Chem.* 1999, vol. 1, pp. 127–140.
7. H.S. Hibiiev. *Ehlektrokhimicheskii sintez dimetilsul'fona i metansul'fokisloty iz dimetilsul'foksida / KH.S. Khibiev, K.O. Omarova, Sh.Sh. Khidirov // Ehlektrokhimiya*. – 2010. – Т. 46. – № 8. – С. 1021.
8. Walsh Frank C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueousmethanesulfonic acid / Frank C.Walsh, Carlos Ponce de León // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – V. 259. – № 11. – P. 676 – 697.
9. Tul'skii G.G., Bairachnii V.B., Muratova O.M., Smirnov O.O. Kinetika sovmeshchennykh protsessov na anodakh s kombinirovannym oksidno–metallicheskim pokrytiem v rastvorakh sul'fatnoi kisloty // *Ukrainskii khimicheskii zhurnal*. –Kiev, – 2011. –Т. 77, – № 7–8. S 38 – 41.
10. Bilous T.A., Tul's'ka A.G., Shaxin I.X., Samojlenko S.O. *Obg'runtuvannya vy'boru promotoriv utvorennya perokso–grup dlya elektrokhimichnogo sy'ntezu peroksy'ocztovoyi ky'sloty'.* *Visny'k NTU «ХПІ»*. Seriya: Ximiya, ximichna texnologiya ta ekologiya, 2018. – № 39 (1315). – S. 14–18.
11. Bilous T.A., Tul's'ky'j G.G., Matrunchy'k O.L. *Obg'runtuvannya skladu elektrolitu dlya elektrokhimichnogo sy'ntezu peroksy'ocztovoyi ky'sloty'.* *Visny'k NTU «ХПІ»*. Seriya: Ximiya, ximichna texnologiya ta ekologiya, 2017. № 49 (1270). S. 10–14.
12. Kravchenko K. M., Pavlov B. V., Tul's'ky'j G. G. *Sumishheni anodni procesy' u rozchy'nax sul'fatnoi ky'sloty' // Visny'k NTU «ХПІ»*. – Seriya: Novi rishennya v suchasny'x texnologiyax. – X.: NTU «ХПІ». – 2020. – № 4 (6). – S. 99 – 106.

Received 24.03.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Абдулхаді Саїф Алі (Абдулхаді Саїф Алі, Abdulhadi Saif Ali) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; e-mail: abdulhadi.ali@khpi.edu.ua.

Тульська Альона Геннадіївна (Тульская Алёна Геннадьевна, Tulska Alona) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3982-6996>; e-mail: alona.tulska@khpi.edu.ua.

Байрачний Володимир Борисович (Байрачный Владимир Борисович, Bayrachnyi Volodymyr) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8397-3489>, e-mail: bairachniyvb@gmail.com.

Сінкевич Ірина Валеріївна (Сенкевич Ирина Валериевна, Sinkevich Irina Valeriivna) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6089-0266>; e-mail: ivsaam@gmail.com.

С. Г. ДЕРИБО, С. А. ЛЕЩЕНКО, В. П. ГОМОЗОВ, Ю. І. КОВАЛЕНКО

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ СПЛАВУ ОЛОВО–ЦИНК З ЦИТРАТНО–АМІАКАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

Досліджено катодні процеси електрохімічного осадження сплаву олово–цинк в цитратно–аміакатних електролітах. Концентрації основних компонентів досліджуваного електроліту (г/дм³): олова хлорид (SnCl₂·2H₂O) – 44, цинку оксид (ZnO) – 4, амонію хлорид (NH₄Cl) – 100, натрію цитрат (Na₃C₆H₅O₇) – 100. Столярний клей (1,5 г/дм³) та неонол (4 мл/дм³) додавали в електроліт як поверхнево–активні речовини. Встановлено, що якісні покриття без підігріву та перемішування осаджуються тільки в діапазоні рН від 6,0 до 7,0. Додавання до електроліту вказаних речовин очікувано призводило до гальмування відновлення металів, покращення кристалічної структури осаду, але зменшувало катодний вихід за струмом. Дослідження, проведені за допомогою комірки Хулла, показали, що електроліт, який містить неонол як поверхнево–активну речовину, продемонстрував найкращу розсіювальну здатність у порівнянні з іншими розчинами. Залежність виходу сплаву за струмом від катодної густини струму показала, що в діапазоні густин струму від 0,5 А/дм² до 4 А/дм² вихід за струмом нелінійно зменшується з 82 % до 52 %. Експериментально одержана залежність вмісту цинку в сплаві від катодної густини струму показала можливість одержання сплавів з вмістом цинку від 8 % до 33 %. Одержані результати дозволили визначити, що для осадження сплаву з вмістом цинку 20–25 %, який забезпечує найкращі антикорозійні властивості покриття, необхідно здійснювати процес при катодній густині струму 1,5–2,0 А/дм², при цьому вихід за струмом складає близько 70 %, швидкість осадження сплаву – 0,44–0,54 мкм/хв. Одержані покриття мають напівблискучий вигляд, дрібнокристалічну структуру, світло–сірий колір, добре зчеплені з основою.

Ключові слова: гальванотехніка, сплав олово–цинк, цитратно–аміакатний електроліт, вихід за струмом, розсіювальна здатність, комірка Хулла

С. Г. ДЕРИБО, С. А. ЛЕЩЕНКО, В. П. ГОМОЗОВ, Ю. І. КОВАЛЕНКО

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ОЛОВО–ЦИНК ИЗ ЦИТРАТНО–АММИКАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Исследованы катодные процессы электрохимического осаждения сплава олово–цинк в цитратно–аммикатных электролитах. Концентрации основных компонентов исследуемого электролита (г/дм³): олова хлорид (SnCl₂·2H₂O) – 44, цинка оксид ZnO – 4, аммония хлорид (NH₄Cl) – 100, натрий лимоннокислый (Na₃C₆H₅O₇) – 100. Столярный клей (1,5 г/дм³) и неонол (4 мл/дм³) добавляли в электролит в качестве поверхностно–активных веществ. Установлено, что качественные покрытия без подогрева и перемешивания осаждаются только в диапазоне рН от 6,0 до 7,0. Добавление в электролит указанных веществ прогнозировано приводит к торможению восстановления металлов, улучшению кристаллической структуры осадка, но уменьшает катодный выход по току. Исследования, проведенные с помощью ячейки Хулла, показали, что электролит, содержащий неонол в качестве поверхностно–активного вещества, продемонстрировал лучшую рассеивающую способность по сравнению с другими растворами. Зависимость выхода сплава по току от катодной плотности тока показала, что в диапазоне плотностей тока от 0,5 А/дм² до 4 А/дм² выход по току нелінійно уменьшается с 82 % до 52 %. Экспериментально полученная зависимость содержания цинка в сплаве от катодной плотности тока показала возможность получения сплавов с содержанием цинка от 8 % до 33 %. Полученные результаты позволили определить, что для осаждения сплава с содержанием цинка 20–25 %, который обеспечивает лучшие антикоррозионные свойства покрытия, необходимо осуществлять процесс при катодной плотности тока 1,5–2,0 А/дм², при этом выход по току составляет около 70 %, скорость осаждения сплава – 0,44–0,54 мкм/мин. Полученные покрытия имеют полублестящий вид, мелкокристаллическую структуру, светло–серый цвет, прочно сцеплены с основой.

Ключевые слова: гальванотехника, сплав олово–цинк, цитратно–аммикатный электролит, выход по току, рассеивающая способность, ячейка Хулла.

S. G. DERIBO, S. A. LESHCHENKO, V. P. GOMOZOV, YU. I. KOVALENKO

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF TIN–ZINC ALLOY FROM CITRATE–AMMONIA ELECTROLYTE

The cathodic processes of electrochemical deposition of a tin–zinc alloy in citrate–ammonia electrolytes have been investigated. The content of the main components of the investigated electrolyte (g/dm³): SnCl₂·2H₂O – 44, ZnO – 4, NH₄Cl – 100, Na₃C₆H₅O₇ – 100. Wood glue (1.5 g/dm³) and neonol (4 ml/dm³) were added to the electrolyte as surfactants. It was found that high–quality coatings are deposited without heating and stirring only in the pH range from 6,0 to 7,0. The addition of these substances to the electrolyte is predicted to lead to inhibition of the reduction of metals, an improvement in the crystal structure of the deposit, but decreases the cathodic current efficiency. Hull cell studies showed that an electrolyte containing neonol as a surfactant showed better throwing power compared to other solutions. The dependence of the current efficiency of the alloy on

© С. Г. Дерібо, С. А. Лещенко, В. П. Гомозов, Ю. І. Коваленко, 2021

the cathode current density showed that in the range of current densities from 0.5 A/dm² to 4 A/dm², the current efficiency decreases nonlinearly from 82 % to 52 %. The experimentally obtained dependence of the zinc content in the alloy on the cathodic current density showed the possibility of obtaining alloys with a zinc content of 8 % to 33 %. The obtained results allowed us to determine that for the deposition of an alloy with a zinc content of 20–25 %, which provides the best anti-corrosion properties of the coating, it is necessary to carry out the process at a cathodic current density of 1.5–2.0 A/dm², while the current efficiency is about 70 %, and the deposition rate alloy is 0.44–0.54 μm/min. The received coatings have a semi-bright appearance, a fine-grained structure, light gray color, they are strongly adhered to the substrate.

Keywords: electroplating, tin–zinc alloy, citrate–ammonia electrolyte, current efficiency, throwing power, Hull cell.

Сплав олово–цинк є одним з найбільш ефективних гальванічних покриттів, призначених для захисту сталеві основи в умовах морського та тропічного клімату. Олово та цинк мають стандартні потенціали відповідно:

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}, \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$$

Стаціонарні потенціали сплавів Sn–Zn мають проміжні значення між потенціалами цинку і олова та є більш негативними відносно заліза при експлуатації в зазначених вище умовах, завдяки чому покриття сплавом Sn–Zn забезпечують електрохімічний захист сталеві основи.

Покриття сплавом олово–цинк мають кращі захисні властивості, ніж цинкові і кадмієві покриття, але при певному вмісті цинку в сплаві. Найкращі антикорозійні властивості притаманні сплавам, що містять 20–25 % цинку. Покриття сплавами, що містять менш, ніж 10 % цинку, є катодними по відношенню до сталі, тобто не забезпечують електрохімічного захисту сталі. При вмісті цинку понад 25 %, корозійна стійкість сплаву зменшується, а понад 50 % – наближається до чистого цинку [1].

Твердість покриттів сплавом Sn–Zn з вмістом цинку 20–30 % вдвічі перевищує твердість аналогічних ливарних сплавів. Такі покриття легко поліруються до дзеркального блиску, і завдяки високій корозійній стійкості блиск зберігається протягом тривалого часу. Олов'яно–цинкові покриття легко піддаються пайці, причому здатність їх до пайки, на відміну від покриттів з чистого олова, зберігається тривалий час.

Досягти сумісного осадження олова та цинку з розчинів простих солей складно внаслідок значної різниці потенціалів металів. Найбільш широко для осадження таких сплавів використовують лужно–ціанідні електроліти, основними компонентами яких є натрію станат, цинку ціанід, натрію гідроксид та натрію ціанід [2]. Але такі електроліти мають багато недоліків: вони токсичні, експлуатуються переважно при підвищених температурах (60–70 °C), потребують формування пасивної плівки на анодах.

Для покращення технологічної ефективності та екологічної безпеки процесу осадження покриття сплавом Sn–Zn доцільно задіяти більш безпечні

неціанідні електроліти. В останні роки велика увага приділяється осадженню сплавів олова з комплексних електролітів з додаванням як відомих поверхнево–активних речовин (ПАР), наприклад, столярного клею, декстрину, желатину, фенолу, синтанолів, резорцину та ін., так і з ПАР нового покоління [3–10].

Експлуатація електроліту на основі цитратно–аміакатних комплексів [11] має багато переваг у порівнянні з ціанідними електролітами, але осадження покриттів відбувається з відносно невисокою розсіювальною здатністю, тому для покриття деталей складної конфігурації він не може бути застосований. Розроблений нами електроліт [12] дозволяє одержувати більш рівномірні за товщиною покриття, але для визначення впливу складу електроліту та режиму електролізу на властивості покриттів слід провести додаткові дослідження.

Мета дослідження – визначення складу цитратно–аміакатного електроліту та умов електролізу для отримання якісного покриття сплавом Sn–Zn, що забезпечує високу продуктивність, розсіювальну здатність та антикорозійні властивості.

Задачі дослідження:

– визначити вплив столярного клею, неонолу та їх комбінації на катодну поляризацію при осадженні сплаву;

– дослідити та порівняти розсіювальну здатність електролітів з зазначеними поверхнево–активними речовинами та обрати електроліт з максимальною розсіювальною здатністю для подальших досліджень;

– встановити залежність вмісту цинку в сплаві від катодної густини струму для визначення діапазону густини струму, при якому осадженні покриття мають найкращі антикорозійні властивості;

– встановити залежність виходу за струмом сплаву від катодної густини струму для визначення швидкості осадження покриттів.

Методика досліджень. Дослідження катодних процесів здійснювали на мідному електроді в електролітах, складі яких наведені в таблиці 1.

Поляризаційні вимірювання проводились в потенціодинамічному режимі на потенціостаті Р–45Х, з швидкістю розгортки потенціалу 10 мВ/с, дослідження здійснювали в скляній комірці (об'єм



200 мл) з використанням трьохелектродної схеми та насиченого хлорид–срібного електрода як електрода порівняння. Як допоміжний електрод (анод) застосовувався платиновий електрод. Всі значення потенціалів перераховані відносно водневого електрода.

Таблиця 1 – Склади досліджуваних електролітів

Компоненти електроліту	Електроліт			
	1	2	3	4
	Концентрація, г/дм ³ (мл/дм ³)			
SnCl ₂ ·2H ₂ O	44	44	44	44
ZnO	4	4	4	4
NH ₄ Cl	100	100	100	100
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	100	100	100	100
Клей столярний	—	1,5	—	1,5
Неонол	—	—	4	4

Для приготування електроліту використовували ZnO, SnCl₂·2H₂O, амонію хлорид (NH₄Cl) та натрію цитрат (Na₃Cit) кваліфікації не нижче за «ч». Рівень рН підтримували в діапазоні 6–7 для забезпечення стабільності при експлуатації та зберіганні.

Визначення складу сплаву олово–цинк (відсоткового вмісту компонентів Zn та Sn), здійснювали відповідно до наступної методики. На підготовлені мідні зразки площею 0,03 дм² осаджували покриття Sn–Zn. Електроліз здійснювали при температурі електроліту 20 °С та густинах струму 1, 2 та 3 А/дм². Аноди – пластини сплаву Sn–Zn з вмістом олова 80 %.

Після розчинення у концентрованій HCl отриманих сплавів в одержані розчини додавали по 50 мл. дистильованої води, 0,2 г бікарбонату натрію, декілька крапель 0,2 % розчину крохмалю. Титрували олово 0,1 Н розчином йоду до появи незникаючого синього забарвлення.

Кількість олова (г) у сплаві обчислювали за формулою:

$$P_{Sn} = K \cdot a \cdot 0,0059$$

де a – об'єм 0,1 Н розчину йоду, що пішов на титрування, мл.; K – поправочний коефіцієнт, що дорівнює 0,5; 0,00593 – титр 0,1 Н розчину йоду за оловом.

Вміст цинку в сплаві розраховували як різницю між масою сплаву і масою олова.

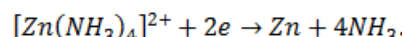
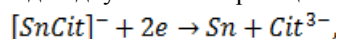
Розсіювальну здатність визначали за методом Хулла при середній густині струму 1,5 А/дм² з використанням катода, який складався з 6 пластин (секцій), визначаючи відношення приросту маси на

кожній з секцій до середнього арифметичного значення приросту маси $\Delta m_i/m_{сер}$.

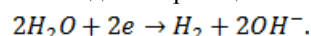
Вплив густини струму на катодний вихід за струмом визначали гравіметричним методом.

Результати досліджень.

В роботі досліджували цитратно–аміакатні електроліти для осадження сплаву Sn–Zn з двома добавками молекулярного типу – столярним клеєм та неонолом. В таких електролітах розряд олова та цинку на катоді відбувається за реакціями:



Також на катоді можливий перебіг побічної реакції виділення водню за реакцією:



Встановлено, що світлі дрібнокристалічні покриття осаджуються тільки у визначеному інтервалі рН від 6,0 до 7,0. При рН < 6,0 покриття втрачають привабливий зовнішній вигляд, зменшується вихід за струмом, звужується інтервал робочих густин струму. Підвищення значення рН > 7,0 негативно впливає як на зовнішній вигляд осадів, так і на стабільність електроліту.

Дослідження катодної поляризації при електролітичному осадженні сплаву олово–цинк здійснювалось в електролітах 1–4, представлених у табл. 1.

Аналіз поляризаційних залежностей катодного відновлення сплаву Sn–Zn з цитратно–аміакатного електроліту без добавок (рис. 1, крива 1) та в присутності поверхнево–активних речовин (рис.1, криві 2 та 3) підтверджує, що катодна поляризація в електролітах з добавками має електрохімічну природу, а поверхнево–активних речовин на кінетику катодних процесів полягає у гальмуванні електрохімічної реакції зі збільшенням поляризації внаслідок адсорбції.

На початку кривої 1 (електроліт без ПАР) в області потенціалів чітко спостерігаються невелика хвиля (при густині струму близько 0,15 А/дм²). Ми вважаємо, що ця хвиля у відсутності поверхнево–активних речовин може свідчити про процес відновлення простих гідратованих іонів Sn²⁺. При більш негативних потенціалах хід кривої плавно переходить в експоненціальну залежність, яка характерна для електрохімічної перенапруги. Слід відзначити, що якість покриття, отриманого з електроліту 1, є незадовільною: осаді мають темний колір, порошкоподібну структуру, погано зчеплені з основою.

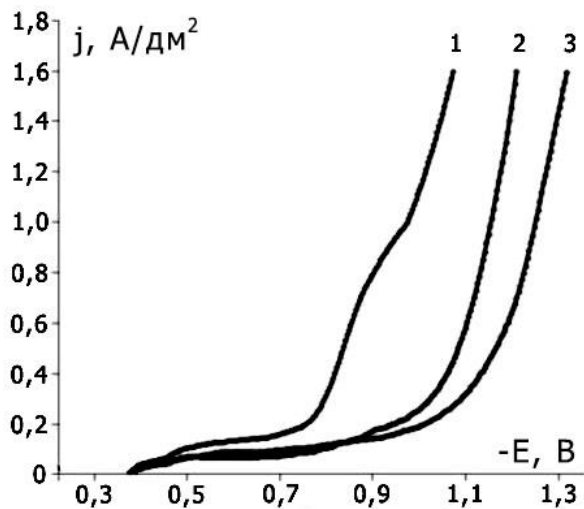


Рисунок 1 – Поляризаційні залежності катодного відновлення сплаву Sn–Zn в електролітах: 1 – без ПАР; 2 – з клеєм столярним; 3 – з неоломом.

На потенціодинамічній залежності, одержаній в присутності столярного клею, спостерігається гальмування катодного процесу – потенціал електроду під струмом при будь-якому значенні густини струму (рис.1, крива 2) є більш електронегативним, за потенціал на кривій 1. В електроліт, до складу якого введений неолол, катодний процес перебігає при ще більш електронегативних потенціалах (рис.1, крива 3). З такого перебігу поляризаційної залежності слід очікувати того, що покриття, одержані з електроліту з неоломом, повинні мати більш дрібнокристалічну структуру порівняно з покриттями з інших електролітів. До того ж, як ми бачимо, тангенс куту нахилу поляризаційної кривої 3 в діапазоні густин струму від 0,5 А/дм² дещо менший, ніж на інших кривих, що свідчить про вірогідність кращої розсіювальної здатності електроліту з неоломом.

Крім того, відсутність хвилі з горизонтальною площадкою на початку кривої 3, на відміну від кривих 1 та 2 (не плутати з гальмуванням, пов'язаним з адсорбцією поверхнево-активної добавки), може свідчити про те, що додавання до електроліту неололу призводить не тільки до гальмування катодної реакції в цілому, але й пригнічує безпосереднє відновлення простих гідратованих іонів Sn²⁺.

Візуальна оцінка зовнішнього вигляду покриттів показала, що покриття, одержані з електроліту в присутності столярного клею, мають світло-сірий колір, дещо грубу структуру, гарно зчеплені з основою. Добавка до електроліту неололу дійсно призводить до суттєвого покращення зовнішнього вигляду покриттів, які осаджуються напівблискучими та мають більш світлий колір, огляд під мікроскопом

свідчить й про покращення дрібнокристалічної структури.

Для одержання покриттів на деталях складної конфігурації та для забезпечення рівномірності товщини покриттів слід використовувати електроліти з високою розсіювальною здатністю. Були проведені дослідження впливу поверхнево-активних речовин на розсіювальну здатність цитратно-аміакатних електролітів в присутності різних ПАР (табл.1, електроліти 2, 3, 4).

Осадження покриття сплавом з використанням комірки Хулла на шести пластинах складаного катоду виявило, що в електроліті з неоломом (рис.2, крива 2) розподіл маси осаду між катодними пластинами є суттєво більш рівномірним за масою, а, відповідно, й за товщиною, ніж в електроліті зі столярним клеєм (рис.2, крива 1). Такий результат був очікуваним на підставі результатів аналізу поляризаційних кривих, представлених на рис.1. Але виявилось, що розподіл осаджуваного сплаву між катодними пластинами в комірниці Хулла в електроліті з неоломом є навіть дещо більш рівномірним, ніж в електроліті з неоломом та столярним клеєм, введеними одночасно (рис.2, крива 3). Логічне пояснення цьому базується на припущенні, що неолол та столярний клей, введені в електроліт одночасно, сумісно упереміш адсорбуються на поверхні катоду, і в результаті цього столярний клей дещо погіршує ефект впливу неололу на катодний процес.

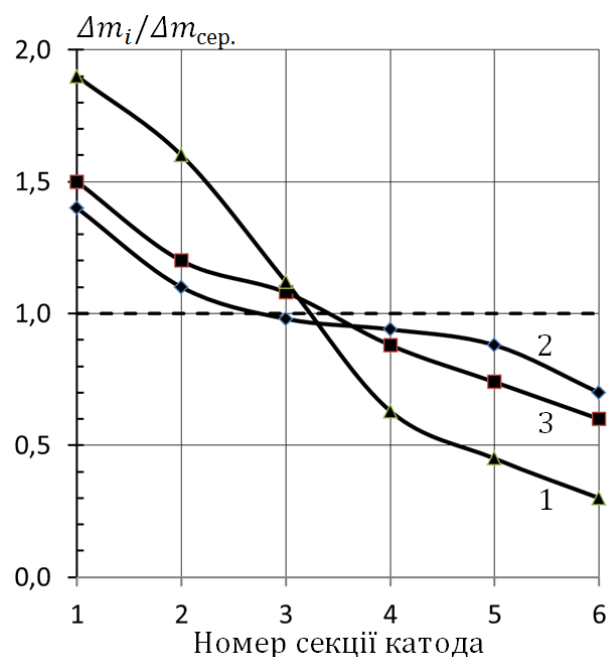


Рис. 2. Розсіювальна здатність електролітів з додаванням поверхнево-активних речовин: 1 – клей столярний; 2 – неолол, 3 – клей столярний + неолол

Все це у підсумку свідчить про більш високу розсіювальну здатність електроліту з неололом (електроліт 3, табл.1), на підставі чого подальші дослідження проводили тільки з використанням цього електроліту.

Важливою характеристикою електроліту є катодний вихід за струмом. В досліджуваних електролітах внаслідок адсорбції поверхнево-активних речовин на катоді відбувається гальмування процесу відновлення металів, зміщення потенціалу їхнього відновлення в електронегативний бік, через що створюються умови для того, щоб відбувався процес виділення водню. Завдяки високій катодній поляризації виникає позитивний ефект, пов'язаний з покращенням кристалічної структури (дрібнокристалічності) покриття, але, з іншого боку, виникають й негативні наслідки з точки зору продуктивності процесу, пов'язані зі зменшенням катодного виходу за струмом відновлення олов'яно-цинкового сплаву.

Для визначення оптимального режиму електролізу досліджували вплив густини струму на катодний вихід за струмом сплаву.

Збільшення робочої густини струму будь-якого електрохімічного процесу завжди є бажаним для покращення продуктивності. В досліджуваному процесі воно призводить ще й до покращення кристалічної структури покриття. Проте виявилось, що в досліджуваному електроліті (електроліт 3, табл.1) зі зростанням катодної густини струму від $0,5 \text{ A/дм}^2$ до 4 A/дм^2 вихід за струмом нелінійно зменшується з 82 % до 52 % (рис.3, крива 1), що дещо негативно відбивається на продуктивності. Але такий характер залежності виходу за струмом від катодної густини струму має й позитивні наслідки, що полягають у покращенні розсіювальної здатності електроліту.

Залежність складу сплаву від катодної густини струму характеризує здатність електроліту до осадження однорідних за вмістом компонентів покриття. Дослідженнями встановлено, що зі збільшенням катодної густини струму поступово зростає вміст цинку в сплаві з 8 % до 33 % (рис.3, крива 2). Оскільки найкращі антикорозійні властивості притаманні сплавам з вмістом цинку від 20 % до 25 %, за ходом кривої визначено, що саме такий склад сплаву може бути одержаний при катодній густині струму в межах $1,5\text{--}2,0 \text{ A/дм}^2$. Враховуючи нерівномірність розподілу струму по поверхні деталей в реальному виробництві, рекомендовано катодну густину струму приймати близькою до середньої ($1,8 \text{ A/дм}^2$), при цьому вихід за струмом сплаву становитиме близько 70 %.

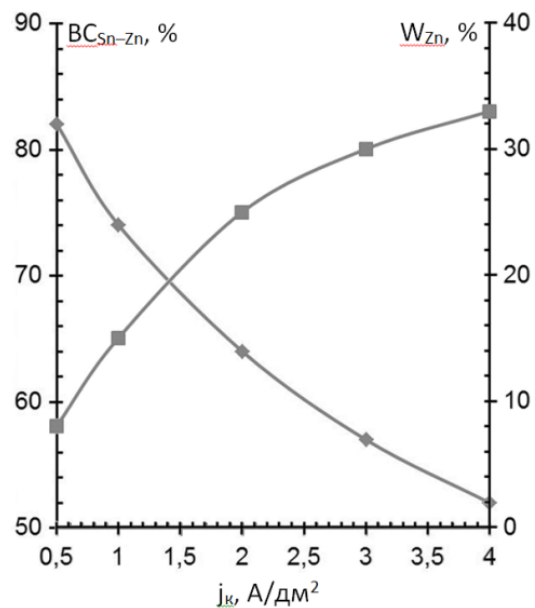


Рисунок 3 – Залежності катодного виходу за струмом сплаву (крива 1) і вмісту цинку в сплаві (крива 2) від катодної густини струму

Нескладні розрахунки за рівнянням Фарадея дають можливість визначити швидкість осадження покриття сплавом у досліджуваному електроліті на всьому діапазоні робочої густини струму від $0,5 \text{ A/дм}^2$ до 4 A/дм^2 (рис.4). З ходу цієї залежності можна зробити висновок, що при рекомендованій густині струму $1,5\text{--}2,0 \text{ A/дм}^2$, покриття сплавом осаджується зі швидкістю $0,44\text{--}0,54 \text{ мкм/хв.}$, що дорівнює швидкості осадження сплаву М-Ц(70) з ціанідного електроліту при 3 A/дм^2 .

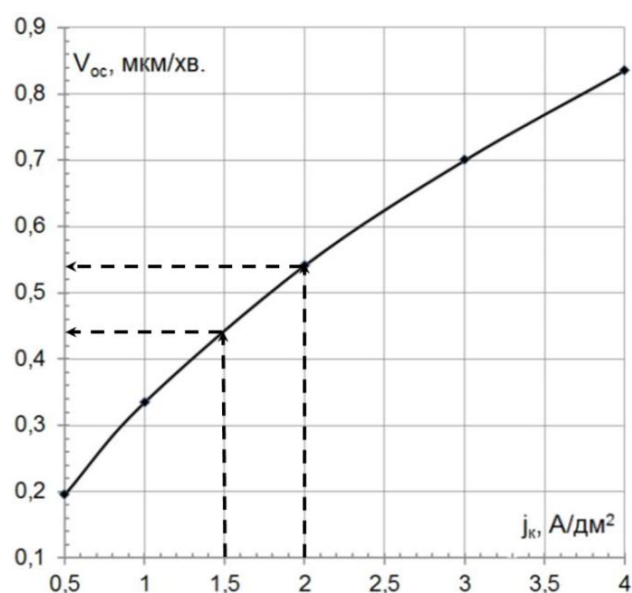


Рис. 4 – Залежність швидкості осадження покриття сплавом від катодної густини струму

Висновки. Для одержання якісних покриттів значення рН в цитратно-аміакатних електролітах слід підтримувати в межах від 6 до 7.

Введення в електроліт столярного клею та неонулу внаслідок адсорбції цих ПАР очікувано призводить до збільшення катодної поляризації відновлення металів, покращення структури осаду, але спричиняє зменшення виходу за струмом.

Електроліт, що в якості поверхнево-активної речовини містить неонол, має найкращу розсіювальну здатність, тому може бути рекомендований для нанесення покриття сплавом олово-цинк на сталеві деталі складної конфігурації.

В електроліті з неонолом зростання густини струму від 0,5 до 4 А/дм² призводить до зменшення катодного виходу за струмом сплаву з 82 % до 52 %, при цьому вміст цинку в сплаві збільшується з 8 % до 33 %.

Осадження покриттів, що містять від 20 % до 25 % цинку та забезпечують найкращий захист сталеві основи від корозії, рекомендовано здійснювати при катодній густині струму 1,5–2,0 А/дм², при цьому катодний вихід за струмом осаження сплаву складає близько 70 %, а швидкість осаження покриття сплавом дорівнює 0,44–0,54 мкм/хв.

Наведені в таблиці 2 зведені дані про показники процесу осаження покриттів сплавом олово-цинк, одержаних з досліджуваного електроліту при різних густинах струму, можуть бути використані при підготовці до проектування відповідного процесу.

Таблиця 2 –Зведені дані

Катодна густина струму, А/дм ²	0,5	1	2	3	4
Вихід сплаву за струмом, %	82	74	64	57	52
Вміст цинку в сплаві, %	8	15	25	30	33
Швидкість осаження покриття, мкм/хв.	0,19	0,33	0,54	0,7	0,84

Список літератури

1. Якименко Г. Я., Артеменко В. М. Гальванічні покриття. Аспекти вибору, функціональні властивості і технологія одержання: навч. посібник. Харків: НТУ «ХПІ». 2009. 148 с.
2. Якименко Г. Я., Артеменко В. М.. Технічна електрохімія. Ч. 3., Гальванічні виробництва: Підручник. За ред. Б. І. Байрачного. Харків: НТУ «ХПІ», 2006. 272 с.
3. Майзеліс А. А., Артеменко В. М. Электроосаждение сплава Zn–Sn из полилигандного электролита. Modern Electrochemical Technologies and Equipment–2019: материалы Междунар. науч.–техн. конф., 13–17 мая 2019 г. Минск: БГТУ, 2019. С. 74–78.
4. Майзеліс А. А., Артеменко В. М. Застосування полілігандної системи для електроосадження сплаву цинк–олово. Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: технічні науки,

Т. 31 (70), № 5, 2020.– С.167–172.

5. Перельгин Ю. П., Киреев С. Ю., Киреев А. Ю. Электролитическое осаждение сплава олово–цинк из кислого лактатного электролита. Гальванотехника и обработка поверхности. 2008. Т. 16. № 2. С. 12–13.
6. Kazimierzczak H., Ozga P., Jałowiec A., Kowalik R. Tin–zinc alloy electrodeposition from aqueous citrate baths. Surface and Coatings Technology. 2014. V. 240. P. 311–319.
7. Vitkova, St. Electrodeposition of low tin content zinc–tin alloys / St. Vitkova, V. Ivanova, G. Raichevsky // Surface and Coatings Technology. – 1996. – Т. 82. – №. 3. – С. 226–231.
8. Esfahani M., Zhang J., Wong Y. C., Durandet Y., Wang J. Electrodeposition of nanocrystalline zinc–tin alloy from aqueous electrolyte containing gluconate in the presence of polyethylene glycol and hexadecyltrimethylammonium bromide. 2018. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2018. Vol. 813. P. 143–151.
9. Ashiru, O.A., Shirokoff, J. Electrodeposition and characterization of tin–zinc alloy coatings. Applied surface science. 2003. Vol. 103 (2). P. 159–169.
10. Salhi Y., Cherrouf S., Cherkaoui M., Abdelouahdi K. Electrodeposition of nanostructured Sn–Zn coatings. Applied Surface Science 2016. Vol. 367. P. 64–69.
11. Патент RU 2313621 МПК C25D 3/60, СІ. Денисенко Е.А., Селиванов В.Н., Токарева А.В. и др. Электролит низкоконтрированный для нанесения полублестящего покрытия сплавом олово–цинк / Заявка: 2006129477/02, 14.08.2006, опубл. 27.12.2007 Бюл. № 36.
12. Патент UA 140166 U МПК C25D 3/60. Дерібо С.Г., Гомозов В.П., Тульський Г.Г. Электроліт для осаження покриттів із сплаву олово–цинк / Заявка: u201907276, 01.07.2019, опубл. 10.02.2020 Бюл. № 3.

References (transliterated)

1. Yakymenko H. Ya., Artemenko V. M. Halvanichni pokryttia. Aspekty vyboru, funktsionalni vlastyvoosti i tekhnolohiia oderzhannia: navch. posibnyk. Kharkiv: NTU «KhPI». 2009. 148 s.
2. Yakymenko H. Ya., Artemenko V. M.. Tekhnichna elektrokhimiiia. Ch. 3., Halvanichni vyrobnytstva: Pidruchnyk. Za red. B. I. Bairachnoho. Kharkiv: NTU «KhPI», 2006. 272 s.
3. Mayzelis A. A., Artemenko V. M. Elektroosazhdenie splava Zn–Sn iz poliligandnogo elektrolita. Modern Electrochemical Technologies and Equipment–2019: materialy Mezhdunar. nauch.–tekhn. konf., 13–17 maya 2019 g. Minsk: BGTU, 2019. S. 74–78.
4. Maizelys A. A., Artemenko V. M. Zastosuvannia polilighandnoi systemy dlia elektroosazhennia splavu tsynk–olovo. Vcheni zapysky TNU imeni V.I. Vernadskoho. Seriiia: tekhnichni nauky, T. 31 (70), № 5, 2020.– S.167–172.
5. Perelygin Yu. P., Kireev S. Yu., Kireev A. Yu. Elektroliticheskoe osazhdenie splava olovo–tsink iz kislogo laktatnogo elektrolita. Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2008. T. 16. № 2. S. 12–13.
6. Kazimierzczak H., Ozga P., Jałowiec A., Kowalik R. Tin–zinc alloy electrodeposition from aqueous citrate baths. Surface and Coatings Technology. 2014. V. 240. P. 311–319.
7. Vitkova, St. Electrodeposition of low tin content zinc–tin alloys / St. Vitkova, V. Ivanova, G. Raichevsky // Surface and Coatings Technology. – 1996. – Т. 82. – №. 3. – С. 226–231.
8. Esfahani M., Zhang J., Wong Y. C., Durandet Y., Wang J. Electrodeposition of nanocrystalline zinc–tin alloy from aqueous electrolyte containing gluconate in the presence of polyethylene glycol and hexadecyltrimethylammonium bromide. 2018. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2018. Vol. 813. P. 143–151.

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 1(5) 2021
 Edited with the demo version of
 Infix Pro PDF Editor



To remove this notice, visit:
www.iceni.com/unlock.htm

9. Ashiru, O.A., Shirokoff, J. Electrodeposition and characterization of tin–zinc alloy coatings. Applied surface science. 2003. Vol. 103 (2). P. 159–169.
10. Salhi Y., Cherrouf S., Cherkaoui M., Abdelouahdi K. Electrodeposition of nanostructured Sn–Zn coatings. Applied Surface Science 2016. Vol. 367. P. 64–69.
11. Patent RU 2313621 MPK C25D 3/60, SI. Denisenko E.A., Selivanov V.N., Tokareva A.V. i dr. Elektrolit nizkokontsentrivannyy dlya naneseniya polublestyashchego pokrytiya splavom olovo–tsink / Zayavka: 2006129477/02, 14.08.2006, opubl. 27.12.2007 Byul. № 36.
12. Patent UA 140166 U MPK C25D 3/60. Deribo S.H., Homozov V.P., Tulskeyi H.H. Elektrolit dlia osadzhennia pokryttiv iz splavu olovo–tsynk / Zaiavka: u201907276, 01.07.2019, opubl. 10.02.2020 Biul. № 3.

Надійшла (received) 15.03.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Дерибо Світлана Германівна (Дерибо Светлана Германовна, Deribo Svitlana Hermanivna) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент; Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1790-9857>; e-mail: sgd2408@gmail.com.

Лещенко Сергій Анатолійович (Лещенко Сергей Анатольевич, Leshchenko Serhii Anatoliiovych) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор, Харків, Україна, ORCID: 0000-0003-2918-9575. e-mail: tnr.khpi@gmail.com.

Гомозов Валерій Павлович (Гомозов Валерий Павлович, Gomozov Valrii Pavlovych) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент, Харків, Україна, e-mail: vp.gomozov@gmail.com.

Коваленко Юлія Іванівна (Коваленко Юлия Ивановна, Kovalenko Yuliia Ivanivna) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник, Харків, Україна, e-mail: yuko_@ukr.net.

Л. П. ЩУКИНА, Я. О. ГАЛУШКА, Л. О. ЯЩЕНКО, С. Л. ЛИГЕЗИН

ПРОГНОЗНА ОЦІНКА ТЕПЛОЗАХИСНИХ І МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОНСТРУКЦІЙНО–ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Пропонується комплексний підхід до визначення раціональної конструкції виробів стінової кераміки на основі моделювання їх поведінки в умовах експлуатації, який використано при розробці технології поризованої конструкційно–теплоізоляційної будівельної кераміки для енергозберігаючого будівництва. Для двох моделей пористо–пустотелих керамічних виробів з поризованим каркасом (40 % пустот) і щільним каркасом (60 % пустот) проведена прогнозна оцінка їх теплозахисних і механічних властивостей. Розрахунками еквівалентного коефіцієнту теплопровідності моделей на основі закону Фур'є встановлено, що при зменшенні пустотності виробів з поризованою стінкою коефіцієнт їх теплопровідності знижується на 12 %, що покращує теплозахисні властивості. За результатами комп'ютерно–імітаційного 3D–моделювання поведінки моделей під дією статичних силових навантажень визначено, що поризація керамічного каркасу виробів за їх меншої пустотності приводить до деградації механічної міцності майже пропорційно зниженню пустотності. Проаналізовано напружено–деформований стан 3D–моделей керамічних структур з різною геометрією пор (сферичні, глобулярні, еліпсоїдні) і показано, що напрути концентруються в контактних зонах керамічної матриці з порами, а найбільш міцною є структурна модель зі сферичними порами. Показана доцільність організації такої структури, необхідність зміцнення керамічної матриці матеріалів та локальних зон, оточуючих пори як найбільш уразливих структурних ділянок. Результати прогнозних розрахунків експериментально підтверджені при розробці технології конструкційно–теплоізоляційних керамічних матеріалів композиційного типу на основі легкоплавкого суглинку та зольних мікросфер, які забезпечували задану структурну картину керамічного матеріалу.

Ключові слова: конструкційно–теплоізоляційна будівельна кераміка; пустотність; теплопровідність; механічна міцність; пориста структура; геометрія пор; комп'ютерно–імітаційне моделювання.

Л. П. ЩУКИНА, Я. О. ГАЛУШКА, Л. А. ЯЩЕНКО, С. Л. ЛИГЕЗИН

ПРОГНОЗНАЯ ОЦЕНКА ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННО–ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Предлагается комплексный подход к определению рациональной конструкции изделий стеновой керамики на основе моделирования их поведения в условиях эксплуатации, который использован при разработке технологии конструкционно–теплоизоляционной строительной керамики для энергосберегающего строительства. Для двух моделей пористо–пустотелых керамических изделий с поризованным каркасом (40 % пустот) и плотным каркасом (60 % пустот) проведена прогнозная оценка их теплозащитных и механических свойств. Расчетами эквивалентного коэффициента теплопроводности моделей на основе закона Фурье установлено, что при уменьшении пустотности изделий с поризованной стенкой коэффициент их теплопроводности снижается на 12 %, что улучшает теплозащитные свойства. На основе результатов компьютерно–имитационного моделирования поведения моделей под действием статических силовых нагрузок определено, что поризация керамического каркаса изделий приводит к деградации механической прочности почти пропорционально снижению пустотности. Проанализировано напряженно–деформационное состояние 3D–моделей керамических структур с разной геометрией пор (сферические, глобулярные, эллипсоидные) и показано, что напряжения концентрируются в контактных зонах керамической матрицы с порами, а наиболее прочной является структурная модель со сферическими порами. Показана целесообразность организации такой структуры, необходимость упрочнения керамической матрицы материалов и зон, окружающих поры, как наиболее уязвимых структурных участков. Результаты прогнозных расчетов экспериментально подтверждены при разработке технологии конструкционно–теплоизоляционных керамических материалов композиционного типа на основе легкоплавкого суглинки и зольных микросфер, которые обеспечивают заданную структурную картину керамического материала.

Ключевые слова: конструкционно–теплоизоляционная строительная керамика; пустотность; теплопроводность; механическая прочность; пористая структура; геометрия пор; компьютерно–имитационное моделирование.

L. P. SHCHUKINA, YA. O. HALUSHKA, L. O. YASHCHENKO, S. L. LIHEZIN

FORECAST EVALUATION OF HEAT PROTECTION AND MECHANICAL PROPERTIES OF INSULATING CONSTRUCTION CERAMIC MATERIALS

An integrated approach to determine the rational design of wall ceramic products based on modeling their behavior under operating conditions is proposed. This approach was used in the development of technology for heat–efficient insulating construction ceramic materials for energy–saving construction. For two models of porous–hollow ceramic products with a porous frame (40 % of voids) and a dense frame (60 % of voids), a predictive assessment of their heat–shielding and mechanical properties was carried out. Calculations of the equivalent coefficient of thermal conductivity of models based on Fourier's law established that with a decrease in the voidness of products with a porous wall, the coefficient of their thermal

© Л. П. Щукина, Я. О. Галушка, Л. О. Ященко, С. Л. Лигезин, 2021

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 1(5) 2021

Edited with the demo version of
Infix Pro PDF Editor



To remove this notice, visit:
www.iceni.com/unlock.htm

conductivity decreases by 12 %, which improves the heat-shielding properties. Based on the results of computer simulation of the behavior of models under the influence of static power loads, it was determined that porosity of the ceramic framework of products leads to degradation of mechanical strength almost proportionally to a decrease in voidness. The stress-strain state of 3D models of ceramic structures with different pore geometry (spherical, globular, ellipsoidal) is analyzed and it is shown that stresses are concentrated in the contact zones of a ceramic matrix with pores. It is shown that the most durable is the structural model with spherical pores. The expediency of organizing such a structure, the need to strengthen the ceramic matrix of materials and zones surrounding the pores, as the most vulnerable structural sites, is shown. The results of predictive calculations have been experimentally confirmed in the development of technology for structural and heat-insulating composite-type ceramic materials based on low-melting loam and ash microspheres, which provide a given structural picture of the ceramic material.

Keywords: heat-efficient insulating construction ceramics; voids; thermal conductivity; mechanical strength; porous structure; pore geometry; computer simulation.

Вступ. В Україні діє Державна цільова економічна програма енергоефективності, яка передбачає заходи по скороченню енергоспоживання і доведення їх до рівня європейських стандартів у різних сферах, у тому числі будівництві. У зв'язку з цим актуальним є виробництво теплоефективної стінової кераміки як для малоповерхового, так і багатоповерхового каркасного будівництва. Такі вироби у вигляді пустотілих керамічних каменів виконують функцію конструкційно-теплоізоляційного стінового матеріалу і можуть використовуватися у комбінованих стінових системах та у зовнішніх стінах без утеплення при зведенні енергозберігаючих, енергоефективних та енергопасивних будинків [1].

На сьогодні простежується тенденція до виробництва керамічних каменів з тонкими внутрішніми перегородками і складною картиною пустотності, що пояснюється прагненням до покращення тепло- і звукоізоляції стін. Виробники ставлять в залежність звукоізоляцію виробів від геометрії пустот, а їх теплопровідність – від пустотності виробів. В той же час дослідженнями авторів [2] при випробуваннях пустотілої кераміки у фрагменті стіни було визначено, що теплопровідність не знаходиться в прямій залежності від пустотності. Це пояснюється частковим заповненням пустот виробу будівельним розчином при кладці з відповідним підвищенням коефіцієнту теплопровідності (λ). До того ж висока пустотність виробів суттєво ускладнює технологію кладки та знижує її міцність [3], а також висуває жорсткі вимоги до пластичності керамічних мас, яка має бути більше 15. Варто також зазначити, що процес формування виробів складного профілю потребує застосування потужних пресів з екструзійними системами складної конструкції з рамами та кернами з кошованих легованих сталей, твердих сплавів, зносостійкої кераміки тощо, що підвищує вартість робочих органів пресу і самого пресу. Крім цього, екструзія виробів відбувається з більшим пресовим зусиллям для виробів більшої пустотності, що збільшує питомі витрати енергії на формування, а неминуче зменшення частоти обертання шнека знижує продуктивність пресу [4].

Все вищезначене приводить до висновку, що зниження теплопровідності виробів тільки за рахунок пустотності не є виправданим з інженерно-будівельної точки зору та не вигідно з позиції використовуваного пресового обладнання, яке потребує великих капіталовкладень. В умовах вітчизняного сировинного і ресурсного потенціалу зниження теплопровідності виробів доцільно досягати комбінованим способом шляхом зменшення пустотності та організації заданої пористої структури керамічного каркасу виробу.

Мета роботи. При розробленні технології поризованих конструкційно-теплоізоляційних керамічних виробів зменшеної пустотності важливим є прогнозування їх теплозахисних і механічних властивостей, а також тенденцій їх зміни залежно від конструкції виробу і пористості керамічної стінки, що й було метою даного дослідження.

Основна частина. Для досягнення поставленої мети авторами роботи були проаналізовані дві різні моделі керамічних виробів з однаковими розмірами: модель 1 з пустотністю 60 % та непоризованою стінкою і модель 2 з пустотністю 40 % і пористою стінкою (50 %). Загальний вигляд моделей показаний на рис. 1).

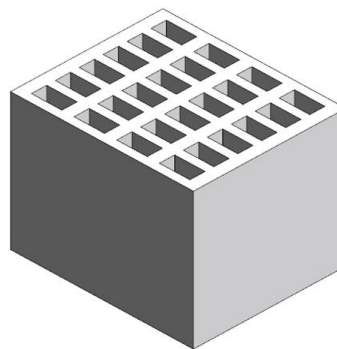


Рисунок 1 – Загальний вигляд моделі керамічного виробу
($l \times b \times h = 300 \times 250 \times 238$ мм)

Для порівняльного аналізу теплозахисних властивостей моделей був розрахований їх еквівалентний коефіцієнт теплопровідності $\lambda_{\text{екв}}$ з

такими допущеннями: λ щільного керамічного матеріалу становив 0,70 Вт/(м·К) (типовий для повнотілої цегли), λ поризованого матеріалу – 0,35 Вт/(м·К), λ повітря – 0,0257 Вт/(м·К). Розрахунок проводився з використанням закону теплопровідності Фур'є в інтегральній формі [5]:

$$P = \frac{\lambda_{\text{екв}} \cdot S}{\delta} \cdot \Delta T,$$

де P – тепловий потік, що проходить крізь бокову стінку моделі, Вт;

$\lambda_{\text{екв}}$ – еквівалентний коефіцієнт теплопровідності моделі в напрямку теплового потоку, Вт/(м·К);

S – площа бокової стінки моделі, крізь яку проходить тепловий потік, м²;

δ – відстань між боковими стінками моделі, м;

ΔT – різниця температур бокових стінок моделі, крізь які проходить тепловий потік, К.

Розрахунки показали, що зменшення пористості модельних виробів на 20 % за умови пористої керамічної стінки не тільки не погіршує, але й покращує теплозахисні властивості моделі, зменшуючи коефіцієнт теплопровідності на 12 %. За умови меншої

теплопровідності поризованого матеріалу ця різниця є більш суттєвою. Це означає, що з точки зору теплопровідності за однакової геометрії пустот оптимальною конструкцією виробу є модель з поризованим керамічним каркасом і меншою пористістю.

Менша пористість зазвичай позитивно впливає на міцність виробів, проте в разі пористого керамічного каркасу може бути й навпаки. Тому на наступному етапі дослідження в програмному комплексі Ansys Workbench було проведено комп'ютерно-імітаційне 3D-моделювання поведінки обох моделей під дією статичних силових навантажень. Основною задачею такого моделювання було порівняння деформативно-міцнісних якостей моделей на основі аналізу їх напружено-деформованого стану під різним навантаженням. Для цього до них вертикально основі прикладали тиск, що варіювався від 3,5 МПа до значення, за якого виникали незворотні деформації, що свідчили про початок руйнування (див. рис. 2).

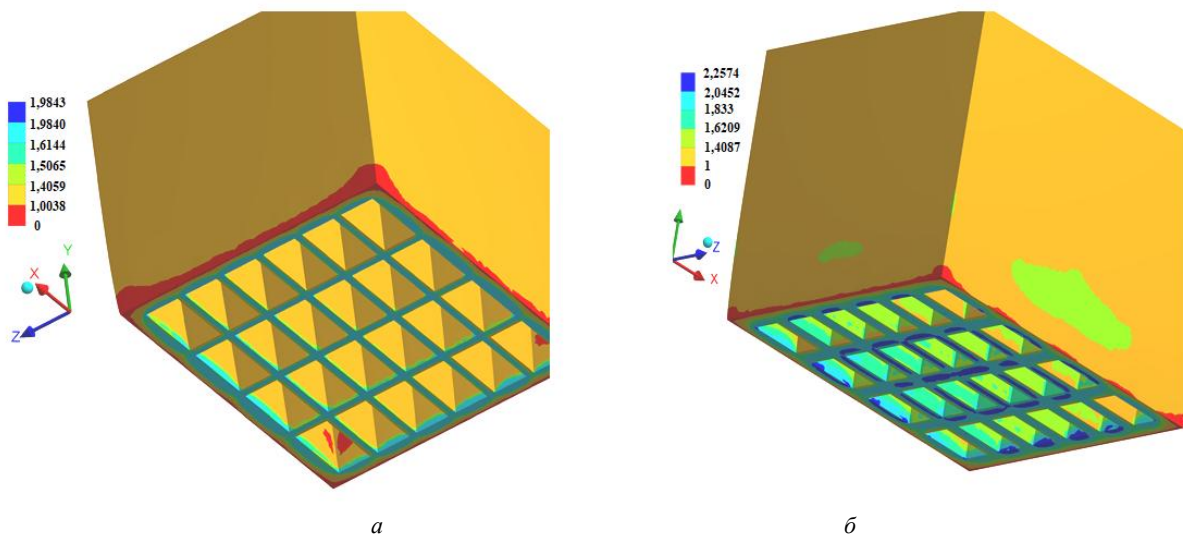


Рисунок 2 – 3D моделі виробів, які знаходяться під дією руйнівного механічного навантаження:

a – модель 1 під дією руйнівного навантаження 7 МПа; *б* – модель 2 під дією руйнівного навантаження 5,8 МПа

Як вихідні дані для розрахунку напружено-деформованого стану моделей використовували відомості про модулі пружності кераміки і середню густину моделей. За оціночний критерій міцності моделей був прийнятий їх коефіцієнт запасу міцності (1,4) по аналогії з його стандартним значенням, що використовується при проектуванні деталей машин та елементів споруд [6].

Рис. 2 ілюструє, що при переході від першої моделі до другої моделі критичне навантаження

зменшується на 18 %, що свідчить про певну деградацію механічної міцності. Найбільш уразливими ділянками виробів є їх кути, які завжди концентрують напруги, а тому були виключені з розгляду. Аналіз напружено-деформованого стану моделей в динаміці показав відмінний характер руйнування моделі 1 порівняно з моделлю 2. Так, за відносно невеликого тиску (4 МПа) модель 2 є міцнішою, про що свідчать більші площі зон з високим коефіцієнтом запасу міцності 1,87–2,3, в той

час як для моделі 1 приблизно 60 % площі стінок відповідає коефіцієнту запасу міцності 1,4–1,9. За тиску 5 МПа зовнішня поверхня стінок обох моделей характеризується коефіцієнтом запасу міцності 1,4–1,7, але їх внутрішня поверхня має більше ніж подвійний запас міцності теж у моделі 2. Подальше навантаження на модель 2 спричиняє суттєве збільшення площі деформаційних зон з коефіцієнтом запасу міцності менше 1,4, а її критичний стан спостерігається за тиску 5,8 МПа (рис. 2, б). Таку різницю в динаміці руйнування моделей можна пояснити, базуючись на результатах дослідження [7] тим, що пористі матеріали руйнуються подібно до пластичних з поступовим накопиченням дефектів. При навантаженні виробу з пористою стінкою в ньому утворюються й накопичуються множинні осередки напруг, викликані наявністю чисельних границь розподілу фаз «пора–кераміка». При цьому руйнівне навантаження для щільних матеріалів більше ніж для пористих: критичне навантаження для моделі 1 з щільною керамічною стінкою складо 7 МПа, а для моделі 2 з пористою стінкою – 5,8 МПа. Формування зон найбільш вірогідного руйнування моделей з неприйнятним коефіцієнтом запасу міцності (менше 1,4) відбувається в площині, перпендикулярній вісі прикладення навантаження, що

характерно для матеріалів з відносно невеликою міцністю [8]. Отримані результати приводять до висновку, що пустотілі керамічні вироби з пористою стінкою, незважаючи на поступовий характер руйнування, мають меншу механічну міцність і для покращення їх деформаційно–міцнісних якостей необхідно зміцнювати власне керамічний матеріал і зони керамічної матриці, оточуючі пори.

Якщо міцність керамічного матеріалу знаходиться в прямій залежності від температури випалу і виду використаної глинистої сировини, то локальна міцність зон, що межують з порами, – в першу чергу від форми пор. Тому наступний етап теоретичних досліджень був присвячений вивченню впливу геометрії пор на характеристики міцності керамічних структур. Для вирішення цієї задачі було використано систему автоматизованого проектування та інженерного аналізу SolidWorks Simulation, яка реалізує метод кінцевих елементів, що дозволяє створити імітаційні комп'ютерні моделі матеріалів, побудувати поля напружень в матеріалах при заданому рівні механічного навантаження на них, що є неможливим при прямому експериментальному аналізі. Було створено моделі пористих керамічних структур, які містять умовно ізотропний керамічний матеріал і пори різної форми (рис. 3).

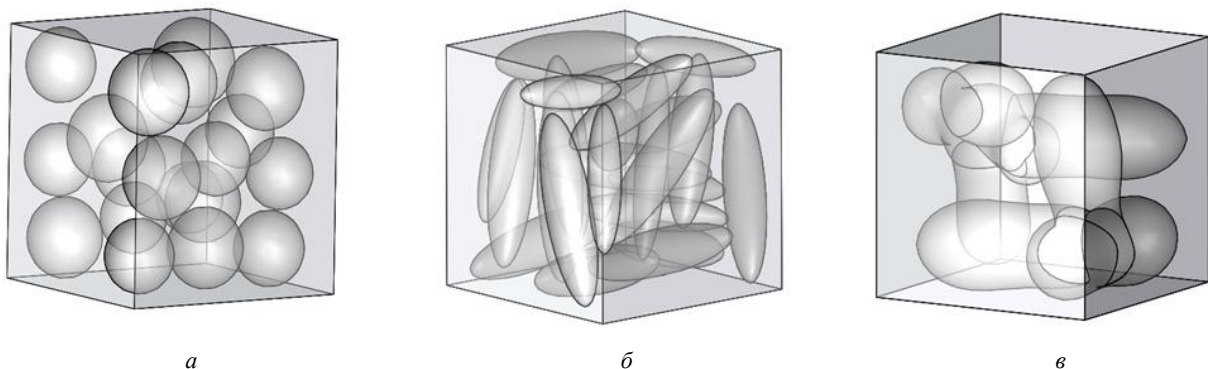


Рисунок 3 – Досліджувані моделі пористих керамічних структур:

a – модель зі сферичними порами; *б* – модель з еліпсоїдними порами; *в* – модель з глобулярними порами

При розрахунках в програмі SolidWorks Simulation закладалися такі основні параметри моделей: загальна пористість 40 % (помірно пориста структура), хаотичне розташування пор, приблизно однаковий їх розмір. Для сферичних пор діаметр (d) становив 0,07–0,1 мм, для еліпсоїдних і глобулярних – $d_1 = 0,07–0,1$ мм, $d_2 = 0,3–0,4$ мм. Навантаження моделей відповідали реальному тиску декількох рядів виробів на один нижній ряд кладки за рівномірно розподіленого тиску і становили 10 МПа і 12,5 МПа.

При розрахунках використовувався критерій руйнування матеріалів Писаренка–Лебедева, що є коректним для оцінки міцності крихких структурно неоднорідних матеріалів, до яких відноситься пориста кераміка. Даний критерій характеризує тиск, віднесений до об'єму зразка, та являє собою критичне навантаження, що викликає руйнування структури [9, 10]. Для прикладу результати моделювання керамічної структури зі сферичними порами у вигляді 3D моделі з епюрами розподілу напруг під дією

механічного навантаження 10 МПа наведені на рис. 4.

На рис. 4 кольором у червоно–помаранчевій частині спектру виділені структурні зони, в яких напруги перевищують критичну міцність 10 МПа. Там же наведений об'єм структури, який буде руйнуватися при перевищенні критичної міцності. Результати моделювання поведінки пористих керамічних структур під дією механічного навантаження показали, що зі зростанням навантаження на моделі (з 10 МПа до 12,5 МПа) в них виникає набагато більше напруг, які відповідають рівню критичної міцності 10 МПа, і моделі суттєво втрачають свою міцність. Для усіх трьох моделей об'єм «зруйнованих» структурних елементів при зміні

тиску з 10 МПа до 12,5 МПа збільшується майже в чотири рази. Але за різного навантаження мінімальний об'єм елементів структури, в яких напруги перевищили критичну міцність, характерний для моделі зі сферичними порами (у 1,25 рази менше, ніж у моделей з іншим типом пор). Важливо також звернути увагу, що критичні напруги виникають в контактній зоні керамічної матриці з порами, які є найбільш уразливими структурними ділянками. З цього можна зробити висновок, що для збільшення механічної міцності поризованих керамічних матеріалів слід створювати в ньому сферичні пори та зміцнювати локальні зони, що оточують пори.

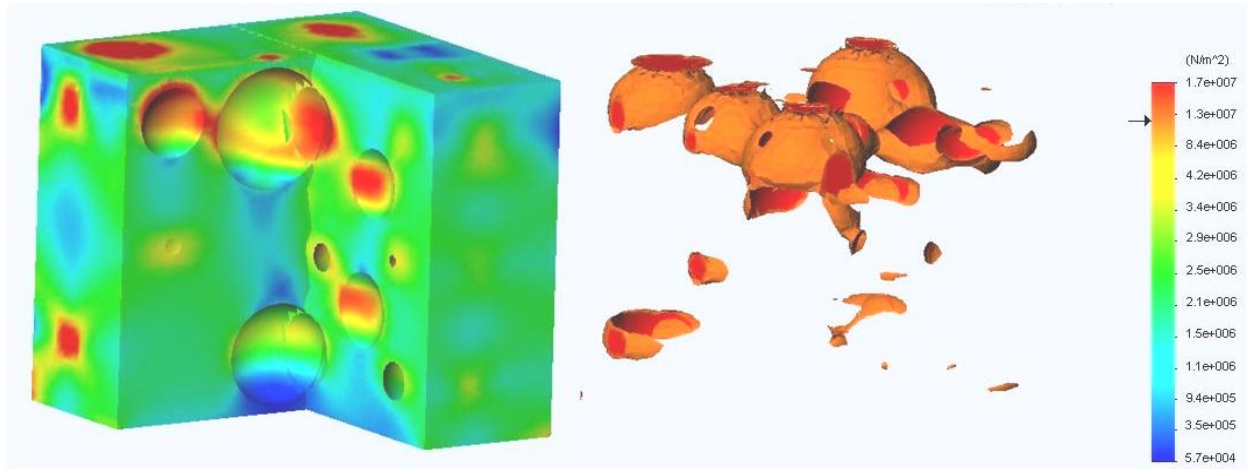


Рисунок 4 – 3D–модель керамічного матеріалу зі сферичними порами в напружено–деформованому стані

Базуючись на результатах проведених прогнозних розрахунків, авторами були розроблені керамічні матеріали з організованою пористою структурою з використанням легкотопкого суглинку та різних пороутворюючих агентів, в тому числі продуктів переробки зол уносу, які містили мікросфери, що забезпечували задану сферичну форму пор. Закономірності зміни властивостей розроблених керамічних матеріалів підтвердили результати теоретичних розрахунків та експериментально довели необхідність організації структур зі сферичними порами та зміцнення контактної зони «керамічна матриця–зольна мікросфера» для покращення механічної міцності поризованої стінової кераміки [11, 12].

Висновки. Аналіз напрямків вдосконалення сучасної конструкційно–теплоізоляційної будівельної кераміки і вивчення взаємозв'язку «пустотність–теплопровідність» показав, що в умовах вітчизняного сировинно–ресурсного потенціалу зниження теплопровідності доцільно досягати шляхом організації пористої структури керамічного каркасу

виробів при їх зменшеній пустотності. Розрахунки коефіцієнтів теплопровідності моделей виробів з пустотністю 40 % і 60 %, які мають поризовану і щільну стінку, продемонстрували, що зменшення пустотності за умови пористої керамічної стінки покращує теплозахисні властивості виробів і знижує коефіцієнт теплопровідності на 12 %.

Проведена теоретична оцінка деформативно–міцнісних якостей моделей з різною пустотністю та геометрією пор на основі аналізу їх напружено–деформованого стану під різним навантаженням з використанням комп'ютерно–імітаційного 3D моделювання. Визначені технологічні принципи отримання поризованої конструкційно–теплоізоляційної будівельної кераміки, які в основному полягають в наступному:

– для організації найбільш сприятливої структурної картини поризованого керамічного матеріалу і збільшення його механічної міцності слід створювати в ньому максимальну кількість пор сферичної форми за підпорядкованої кількості глобулярних і мінімізувати можливість утворення пор

еліпсоїдного типу;

– для покращення деформативно–міцнісних якостей виробів з пористою керамічною стінкою необхідно зміцнювати як власне керамічний матеріал (міжпорові ділянки), так і локальні зони керамічної матриці, що оточують пори, як найбільш уразливі ділянки структури поризованої кераміки.

Використання даних рекомендацій в технології конструкційно–теплоізоляційної будівельної кераміки дозволить отримувати сучасну стінову кераміку збільшеної теплоефективності та сприятиме економії енергоносіїв при використанні таких виробів у будівництві.

Список літератури

1. Опекунов В. В. От энергосберегающих к комфортным энергопассивным домам. Керамика: наука і життя. 2016. № 1(30). С. 20–33.
2. Besedin P. V., Ivleva I. A., Mos'pan V. I. Heat-Efficient Composite Wall Material. Glass and Ceramics. 2005. Vol. 62. Iss. 3–4. P. 87–88.
3. Котляр В. Д., Устинов А. В., Ковалев В. Ю., Терехина Ю. В., Котляр А. В. Керамические камни компрессионного формования на основе опок и отходов углеобогащения. Строительные материалы. 2013. № 4. С. 44–46.
4. Кондратенко В. А. Керамические стеновые материалы: оптимизация их физико–технических свойств и технологических параметров производства. Москва: Композит, 2005. 512 с.
5. Исаченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С. Теплопередача. Москва: Энергия, 1975. 448 с.
6. Чабан В. В., Жданова О. А., Піпа Б. Ф. Прикладна механіка. Ч. 1. Опір матеріалів. Київ: КНУТД, 2008. 152 с.
7. Савченко Н. Л., Сабліна Т. Ю., Севостьянова И. Н., Буякова С. П., Кульков С. Н. Деформация и разрушение пористых хрупких материалов при различных схемах нагружения. Известия высших учебных заведений. 2015. Т. 58. № 11. С. 56–60.
8. Эшби М., Джонс Д. Конструкционные материалы: полный курс. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 672 с.
9. Semenov A. A. Analysis of the strength of shell structures, made from modern materials, according to various strength criteria. Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. 2018. No. 1. P.16–33.
10. Fedorenko O. Yu., Bohdanova K. B., Fedorenko D. O., Lesnych N. F., Reheda N. M. Low-Melting Glass-Ceramic Bond Based on Oxide Compositions for Diamond-Abrasive Tools. Питання хімії та хімічної технології. 2019. № 3. Р. 158–165.
11. Щукіна Л. П., Цовма В. В., Галушка Я. О., Міхєєнко Л. О.

Технологічні способи регулювання пористої структури і властивостей конструкційно–теплоізоляційних керамічних матеріалів. Технологический аудит и резервы производства. 2015. № 6/4 (26). С. 51–55.

12. Щукіна Л. П., Галушка Я. О., Савєнков А. С., Хлопицький О. О. Перспективи використання золоматеріалів у виробництві конструкційно–теплоізоляційної кераміки. Питання хімії та хімічної технології. 2020. № 3(130). С. 215–224.

References (transliterated)

1. Opekunov V. V. Ot energosberegayuschih k komfortnyim energopassivnyim domam. Keramika: nauka i zhittya. 2016. № 1(30). S. 20–33.
2. Besedin P. V., Ivleva I. A., Mos'pan V. I. Heat-Efficient Composite Wall Material. Glass and Ceramics. 2005. Vol. 62. Iss. 3–4. – P. 87–88.
3. Kotlyar V. D., Ustinov A. V., Kovalev V. Yu., Terehina Yu. V., Kotlyar A. V. Keramicheskie kamni kompressionnogo formovaniya na osnove opok i othodov ugleobogasheniya. Stroitelnyie materialyi. 2013. № 4. S. 44–46.
4. Kondratenko V. A. Keramicheskie stenovyie materialyi: optimizatsiya ih fiziko–tehnikeskikh svoystv i tehnologicheskikh parametrov proizvodstva. Moskva: Kompozit, 2005. 512 s.
5. Isachenko V. P., Osipova V. A., Sukomel A. S. Teploperedacha. Moskva: Energiya, 1975. 448 s.
6. Chaban V. V., Zhdanova O. A., Pipa B. F. Prikladna mehanika. Ch. 1. Opir materialiv. Kiyiv: KNUVD, 2008. 152 s.
7. Savchenko N. L., Sablina T. Yu., Sevostyanova I. N., Buyakova S. P., Kulkov S. N. Deformatsiya i razrushenie poristyyih hrupkih materialov pri razlichnyih shemah nagruzheniya. Izvestiya vysshih uchebnyih zavedeniy. 2015. T. 58. № 11. S. 56–60.
8. Eshbi M., Dzhons D. Konstruktsionnyie materialyi: polnyiy kurs. Dolgoprudnyiy: Intellect, 2010. 672 s.
9. Semenov A. A. Analysis of the strength of shell structures, made from modern materials, according to various strength criteria. Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. 2018. No. 1. P.16–33.
10. Fedorenko O. Yu., Bohdanova K. B., Fedorenko D. O., Lesnych N. F., Reheda N. M. Low-Melting Glass-Ceramic Bond Based on Oxide Compositions for Diamond-Abrasive Tools. Pitannya himiyi ta himichnoyi tehnologiyi. 2019. № 3. R. 158–165.
11. Schukina L. P., Tsovma V. V., Galushka Ya. O., Miheenko L. O. Tehnologichni sposobi reguluvannya poristoyi strukturi i vlastivostey konstruktsiyno–teploizolyatsiynih keramichnih materialiv. Tehnologicheskii audit i rezervyi proizvodstva. 2015. № 6/4 (26). С. 51–55.
12. Schukina L. P., Galushka Ya. O., Savenkov A. S., Hlopitskiy O. O. Perspektivi vikoristannya zolomaterialiv u virobnitstvi konstruktsiyno–teploizolyatsiynoyi keramski. Pitannya himiyi ta himichnoyi tehnologiyi. 2020. № 3(130). S. 215–224.

Надійшла (received) 18.03.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Щукіна Людмила Павлівна (Щукина Людмила Павловна, Shchukina Liudmyla Pavlivna) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; тел.: +38(057) 707–64–82; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5817-4279>; e-mail: shchlp2016@gmail.com.

Галушка Ярослав Олегович (Галушка Ярослав Олегович, Halushka Yaroslav Olegovich) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; тел.: +38(057) 707–64–82; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1696-6769>; e-mail: yaroslavgalushka@gmail.com.

Яценко Лариса Олександрівна (Яценко Лариса Александровна, Yashchenko Larysa Oleksandrivna) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший викладач кафедри безпеки праці та навколишнього середовища; м. Харків, Україна; тел.: +38(057) 707–64–65; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4939-1244>; e-mail: mla72@ukr.net.

Лігезін Станіслав Леонідович (Лигезин Станислав Леонидович, Lihezin Stanislav Leonidovich) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; тел.: +38(057) 707–64–82; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1097-1594>; e-mail: akademikligezin@gmail.com.



Л. В. ГОРБУНОВ, Н. В. ЛАРИНЦЕВА, О. В. ЗВЯГІНЦЕВА

ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ УМОВИ СПІВСТАВНОСТІ РЕЗУЛЬТАТІВ У ПОЛЬОВИХ БІОТЕХНОЛОГІЧНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ ЗА ДОПОМОГОЮ КОМП'ЮТЕРНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ

При проведенні біотехнологічних польових досліджень з використанням рослинних об'єктів існує проблема обліку гетерогенності результатів, недосконалість методів призводить до необхідності багаторазового повторення дослідів та не вирішується питання відтворюваності і порівнянності результатів досліджень, тому застосування математичних моделей в дослідженнях дає можливість не тільки виявити, але й пояснити отримані закономірності. Предметом вивчення в статті є імітаційна модель оцінки маси зернівок кукурудзи з урахуванням їх генотипу і умов вирощування. В основу моделі покладено аналітичний вираз, що відображає основні причини зростання насіння кукурудзи після запилення рослини. Маса зернівок кукурудзи залежить від ряду біологічних факторів (генотип), технологічних – структури ґрунту (її родючості і способи обробки), а також кліматичних умов (вологість, інтенсивність освітлення). Метою дослідження є створення імітаційної моделі для забезпечення порівнянності результатів, отриманих при вирощуванні кукурудзи на зерно в різних умовах. В якості методів для отримання та побудови результатів використовувалися біологічний (вирощування) і математичний (імітаційна модель) методи. Розбіжність оцінки маси зерна однакового генотипу вирощених в різних дослідних господарствах різних кліматичних зон України і отриманих розрахунковим способом склало не більше 18 % і отриманих експериментально до 64 %. Особливістю моделі є незалежність гетерогенності біооб'єкту (досліджуваних ліній і гібридів) від умов їх вирощування (структури ґрунту і кліматичних умов). Застосування математичного моделювання дає можливість знизити розходження досліджуваних показників до 25 разів отриманих в різних дослідіах, тим самим значно скоротити час, грошові витрати і забезпечити умова порівнянності результатів для отримання достовірного результату.

Ключові слова: математичне моделювання, імітаційна модель, біооб'єкт, кукурудза, ендоспермові мутанти, гетерогенність.

Л. В. ГОРБУНОВ, Н. В. ЛАРИНЦЕВА, О. В. ЗВЯГІНЦЕВА

ОБЕСПЕЧЕНИЕ УСЛОВИЙ СОПОСТАВИМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ В ПОЛЕВЫХ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПРИ ПОМОЩИ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

При проведении биотехнологических полевых исследований с использованием растительных объектов существует проблема учета гетерогенности результатов, несовершенство методов приводит к необходимости многократного повторения опытов, но не решается вопрос воспроизводимости и сопоставимости результатов исследований, поэтому применение математических моделей в исследованиях дает возможность не только выявить, но и объяснить полученные закономерности. Предметом изучения в статье является имитационная модель оценки массы зерновок кукурузы с учетом их генотипа и условий выращивания. В основу модели положено аналитический выражение, отражающее основные причины роста семян кукурузы после опыления растения. Масса зерновок кукурузы зависит от ряда биологических факторов (генотип), технологических – структуры почвы (ее плодородие и способы обработки), а также климатических условий (влажность, интенсивность освещения). Цель исследования является создание имитационной модели для обеспечения сопоставимости результатов, полученных при выращивании кукурузы на зерно в различных условиях.

В качестве методов для получения и построения результатов использовались биологический (выращивание) и математический (имитационная модель) методы. Расхождение оценки массы зерна одинакового генотипа выращенных в различных исследовательских хозяйствах различных климатических зон Украины и полученных расчетным способом составило не более 18 % и полученных экспериментально до 64 %. Особенностью модели является независимость гетерогенности биообъекта (исследуемых линий и гибридов) от условий их выращивания (структуры почвы и климатических условий). Применение математического моделирования дает возможность снизить различия исследуемых показателей до 25 раз, которые получены в разных опытах, тем самым значительно сократить время, денежные расходы и обеспечить условие сопоставимости результатов для получения достоверного результата.

Ключевые слова: математическое моделирование, имитационная модель, биообъект, кукуруза, эндоспермальные мутанты, гетерогенность.

L. GORBUNOV, N. LARINTSEVA, O. ZVIAHINTSEVA

PROVISION OF CONDITIONS OF COMPARABILITY OF RESULTS IN FIELD BIOTECHNOLOGICAL RESEARCH USING A COMPUTER EXPERIMENT

When conducting biotechnological field studies using plant objects, there is a problem of taking into account the heterogeneity of the results, the imperfection of methods leads to the need for multiple repetitions of experiments, but the issue of reproducibility and comparability of research results is not resolved, therefore, the use of mathematical models in research makes it possible not only to identify, but also to explain the obtained

© Л.В. Горбунов, Н.В. Ларінцева, О.В. Звягінцева, 2021

patterns. The subject of the study in the article is a simulation model for estimating the mass of corn grains taking into account their genotype and growing conditions. The model is based on an analytical expression that reflects the main reasons for the growth of corn seeds after pollination of the plant. The mass of corn grains depends on a number of biological factors (genotype), technological – soil structure (its fertility and methods of cultivation), and climatic conditions (humidity, light intensity). The aim of the study is to create a simulation model to ensure the comparability of the results obtained when growing corn for grain in different conditions.

Biological (cultivation) and mathematical (simulation model) methods were used as methods for obtaining and constructing results. The discrepancy in the estimation of the mass of grain of the same genotype grown in different research farms of different climatic zones of Ukraine and obtained by calculation was not more than 18 % and obtained experimentally up to 64 %. A feature of the model is the independence of the heterogeneity of the bioobject (studied lines and hybrids) from the conditions of their cultivation (soil structure and climatic conditions). The application of mathematical modeling makes it possible to reduce the differences in the studied indicators up to 25 times, which were obtained in different experiments, thereby significantly reducing time, money and provide a condition for comparability of results to obtain a reliable result.

Key words: mathematical modeling, simulation model, bioobject, corn, mutants of endosperm, heterogeneity.

Вступ. При проведенні біотехнологічних польових досліджень з використанням рослинних об'єктів існує проблема обліку гетерогенності результатів, недосконалість методів призводить до необхідності багаторазового повторення дослідів, і разом з цим не вирішується питання відтворюваності і порівнянності результатів досліджень. Застосування математичних моделей в дослідженнях дає можливість не тільки виявити, але й пояснити отримані закономірності, що дозволяє створити принципово нові сорти та гібриди сільськогосподарських цінних рослин, таких як кукурудза [1 – 2].

Сучасна методологія виділяє три етапи марематизації цього завдання: статистична обробка емпіричних даних, моделювання експерименту на основі застосування регресійних рівнянь і відносно повні математичні теорії, що представлені аналітичними виразами [3]. Досягнення в галузі рослинництва дають широку можливість застосування аналітичних методів математичного моделювання, за умови повної реалізації можливостей, заснованих на використанні статистичних методів аналізу та оптимізації багатofакторних експериментів.

Аналіз стану питання. Математичні моделі є потужним інструментом опису, аналізу та оптимізації отриманих даних. Рівень завершеності дослідницької роботи визначається адекватністю опису досліджуваного явища з можливістю його подальшого пояснення. Математичне абстрагування отриманих результатів може сприяти вирішенню проблеми непорівнянності експериментально отриманих даних при змінних умовах проведення дослідів і служити відправним моментом проведення подальших досліджень, особливо при біотехнологічних дослідженнях рослинних об'єктів [4].

Відсутність методів кількісного аналізу гетерогенності моногенних ендоспермових мутантів кукурудзи при оцінці технологічних операцій по створенню високопродуктивних сортів і гібридів призводить до непорівнянності і невідтворюваності

результатів отриманих при різних експериментальних умовах. Це ускладнює проведення багатofакторного аналізу та оптимізацію біотехнологічного експерименту. Використання математичних моделей в селекції цінних для сільського господарства рослин дає можливість виявити і пояснити залежності, які дозволять створювати принципово нові сорти та гібриди з поліпшеними цільовими характеристиками.

Мета дослідження. Мета дослідження полягає в створенні імітаційної моделі для забезпечення порівнянності результатів, отриманих при вирощуванні кукурудзи на зерно в різних умовах.

Постановка задачі. Задачею дослідження стало створення імітаційної моделі оцінки маси зерна ліній та гібридів кукурудзи з урахуванням їх генотипу та умов вирощування. В основу запропонованої моделі покладено аналітичний вираз, що відтворює основні фактори росту після запилення рослини, а саме, на масу одержаного зерна впливає ряд факторів: біологічні – генотип ліній і гібридів, технологічні – структура ґрунту (родючість і способи обробки) та кліматичні (вологість, інтенсивність освітлення).

Матеріали та методи дослідження. Матеріалом для досліджень служили серія неспоріднених за походженням інбредних ліній кукурудзи нормального типу, ліній – носіїв ендоспермальних мутацій wx , su_1 та, отриманих внаслідок їх діалельних схрещувань в рамках одного генотипу, простих гібридів за другим методом Гріфінга [5].

Батьківськими формами першої схеми послужили 6 ліній кукурудзи звичайного типу (ВІР–44, Р–346, Т–22, А–619, Р–165, В–37), другої – 6 ліній–носіїв мутації wax (ВК–11, ВК–13, ВК–19, ВК–36, ВК–64, ВК–69), третьої – 6 ліній–носіїв мутації $sugary\ endosperm\ 2$ (АС–13, АС–16, АС–28, АС–32, АС–37, АС–52). Всього для аналізу залучено 18 інбредних ліній і 63 простих гібридів врожаю 2012 року.

Вирощування ліній і гібридів проводили в Дослідницькому господарстві Інституту рослинництва ім. В.Я. Юр'єва НААН (ІР НААН) «Елітне»,



яке розташоване в Харківському районі Харківської області, що відноситься до Східного Лісостепу України, і на Устимівській дослідній станції рослинництва (УДСР), яка розташована в Глобинському районі Полтавської області, що відноситься до Південного лісостепу України.

Польові дослідження виконували відповідно до загальноприйнятої методики польового експерименту [6] і «Методичних рекомендацій польового і лабораторного вивчення генетичних ресурсів кукурудзи» [7].

Облікові площі ділянок для вирощування кожної лінії і гібрида складали по 9,8 м². Повторність польових досліджень – дворазова.

Польові обліки і спостереження проводили згідно «Класифікатора – довідника виду Zea mays L.» [8].

Обліки зернової продуктивності ліній і гібридів здійснювали подільською після висушування качанів до 14 % вологості і їх обмолоту.

Для лабораторного аналізу використовували матеріал виключно від контрольованого запилення. Контроль алейного стану генів структури ендосперму здійснювали за фенотипом зерна [9].

Масу 1000 зернівок визначали в дворазовій повторності згідно ДСТУ 4138:2002 [10].

Статистичний аналіз отриманих результатів проводили за загальноприйнятими формулами якісного і кількісного аналізу [11] на основі

застосування стандартних і розроблених нами програм для роботи на ЕОМ. Оцінку достовірності відмінності в досліді і контролі проводили на основі порівняння середніх величин збереження, життєздатності або ефективності отриманих в досліді і контролі за допомогою критерію Стюдента. Облік індивідуальних особливостей біооб'єкту проводили при усередненні різниці сполучених параметрів контроль – дослід [12]. Відтворюваність результатів експерименту визначали за допомогою величин середнє відхилення і коефіцієнта варіації C_v .

Результати чисельного моделювання. З метою визначення закономірностей впливу генотипу зерна і умов його вирощування, загальна структура дослідження розділена на три частини: вивчення кінетики росту насіння після запилення рослини, аналіз різних умов вирощування і приведення отриманих результатів до однакових умов вимірювання (рис. 1).

Для аналітичного опису гетерогенності біооб'єкту використовували насіння рослин, що мають різний генотип. Визначили ефективність різних способів вирощування при використанні загальноприйнятих методів селекції. Для цього встановлювали етапи, які мають низьку ефективність, і проводили оптимізацію їх параметрів за результатами розвитку біооб'єкту в умовах *in vivo*

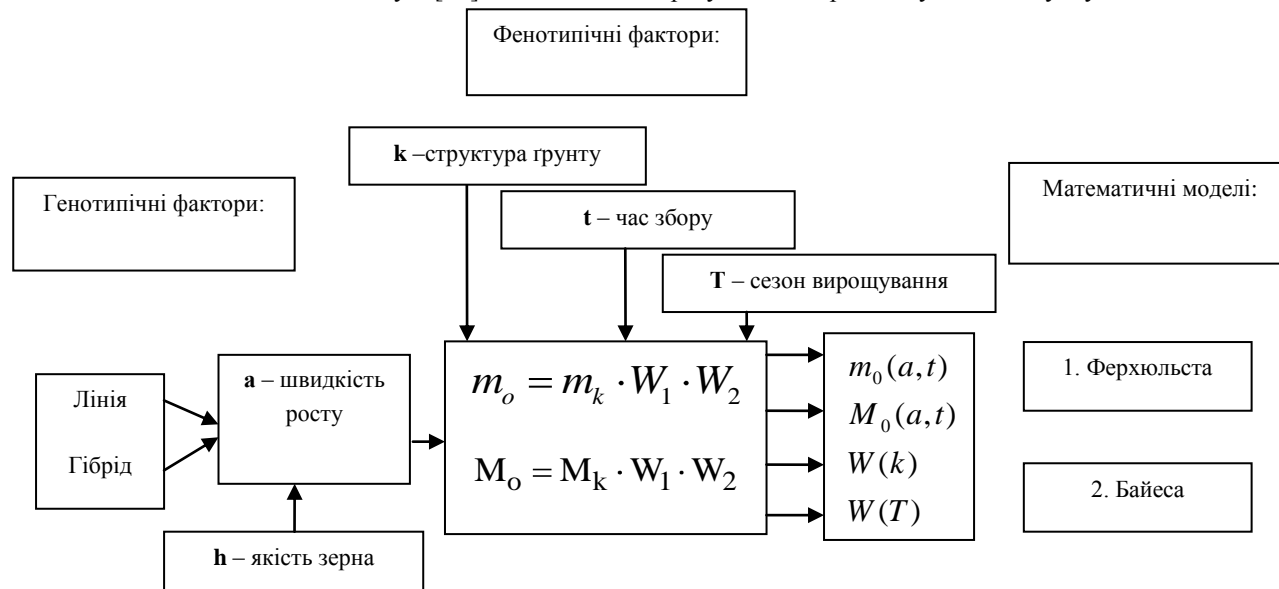


Рисунок 1 – Схема комп'ютерного дослідження гетерогенності зерна кукурудзи та умов їх вирощування: m – маса проби зерна (1000 зернівок кукурудзи); M – кількість цільового продукту у зернівках; a – швидкість росту; $W_1(k)$ і $W_2(T)$ – ефективність вирощування зерна, що залежить від структури ґрунту та сезону; T – рік, t – місяць

Створено математичну модель, що описує стан біооб'єкту в залежності від його початкового стану та ефективності вирощування. Підвищення порівнянності результатів забезпечувалося за рахунок усунення

групової варіації обумовленої різними умовами вирощування.

Необхідністю створення імітаційної моделі є отримання методу кількісного визначення біологічних

(швидкості росту лінії і гібридів) і ефективності технологічних факторів. Показник швидкості росту залежить від чотирьох біологічних факторів, що визначають стан біооб'єкту. Встановивши швидкість росту біооб'єкту, отриманого від конкретної лінії або гібрида, забезпечуємо сумісність результатів отриманих при різних умовах його проведення. Отримуємо чисельні показники ефективності аналізованих умов вирощування (структури ґрунту і сезону) і насіння, що не залежать від якості використаного біооб'єкту. В основу запропонованої математичної моделі покладено рівняння Ферхюльста для опису росту насіння при оцінці маси:

$$\frac{dm}{dt} = a \cdot m \cdot \left(1 - \frac{m}{K}\right), \quad (1)$$

де m – маса зернівок, г;

t – час у годинах;

a – коефіцієнт, що відображає швидкість росту зернівок залежить від генотипу;

K – коефіцієнт, що відповідає максимальному значенню маси зернівок.

Рішення диференціального виразу (1) дає чисельні значення для опису маси зерна в процесі їх вирощування в контролі:

$$m(t) = \frac{m_0 \cdot K \cdot \exp(a \cdot t)}{K - m_0 + m_0 \cdot \exp(a \cdot t)}, \quad (2)$$

де m_0 – значення відповідне початкової маси зерна в пробі.

Коефіцієнт, що відображає швидкість росту стану зернівок – a для даного аналітичного виразу $m(t)$, визначається методом комп'ютерного моделювання при аналізі експериментально отриманих значень маси зернівок у пробі відповідно (1).

Відповідно до формули Байєса [13], масу зерна $m(t)$ можна виразити як добуток умовно залежних ймовірностей (виражених в умовних одиницях) відповідних коефіцієнтів відносної зміни маси проби отриманої в контролі до досліді при різних умовах проведення експерименту:

$$m_0(t) = m_k(t) \cdot W_1 \cdot W_3 \quad (3)$$

де W_1 – коефіцієнт, що відповідає зміні умов вирощування зернівок та залежить від родючості ґрунту в контролі і досліді, ймовірність зміни маси залежить від ефективності умов їх вирощування на різних полях в однаковий час;

W_2 – коефіцієнт, що відповідає зміні умов вирощування насіння залежить від кліматичних умов в контролі і досліді, ймовірність зміни маси, що залежить від ефективності умов їх вирощування на одному полі в різні роки.

Для підвищення точності визначення аналітичної залежності $m(t)$ будуються регресійні рівняння зміни маси насіння $m(t)$ від часу методом найменших квадратів. Значення коефіцієнтів ефективності вирощування W_i розраховували за допомогою запропонованої моделі на основі експериментально отриманих значень маси зразків отриманих в контролі і досліді $m(t)$.

Помилку визначення емпірично отриманого показника маси під час вирощування $m(t)$ визначали при використанні загальноприйнятої методики [14]. При загальноприйнятому способі оцінки маси зерна заданого генотипу по усередненому показнику в залежності від його місця вирощування і сезону в різних дослідіх відмінність може становити більше 100 %. Необхідність даного перетворення пов'язана з тим, що середні величини не несуть інформації про стан окремої проби, отриманої в досліді, тоді як запропонована модель $m_0(t)$ в сукупності з емпірично отриманими функціями в контролі $m(t)$, відображає індивідуальні властивості конкретного біооб'єкту і умови його вирощування.

Для спрощення процедури розрахунку основних біотехнологічних параметрів розроблено програмне забезпечення в середовищі Microsoft Excel. Графічне представлення результатів розрахунку представлено на рис. 2.

Для перевірки запропонованої імітаційної моделі (1) та (3) проаналізовані дані маси зерна різних ліній, вирощених в господарствах ДГ ІР НААН «Елітне» і УДСР [15–17]. Порівняльний аналіз різних умов вирощування різних ліній кукурудзи, показав, що максимальні значення маси 1000 зернівок в пробі і в одному качані відповідає вирощуванню в УДСР в 2012 році. У ДГ ІР НААН «Елітне» аналогічні показники, отримані в 2012 році дають значення в середньому на 27 % нижче. Тому нами в якості контролю при побудові моделі взяті дані отримані в УДСР.

За допомогою віртуального експерименту встановлено (табл. 1), що при вирощуванні насіння лінії кукурудзи нормального генотипу в умовах господарств ДГ ІР НААН «Елітне» і УДСР в 2012 році отримані різні значення маси проб містять по 1000 зернівок окремо для кожного генотипу.

Експериментально отримані значення дають розбіжності до 64 % тоді як модельні не перевищують 18 %. Кратність підвищення порівнянності результатів, при використанні запропонованої моделі, в середньому становить 7,3 рази і варіює від 0,9 до 25.

Аналіз розбіжності результатів маси зерна гібридів мутації ваху (табл. 2) вирощених в різних



господарствах відображає значущу розбіжність даних отриманих експериментально (до 50,1 %) і в результаті застосування моделі не більше 15 %. Підвищення сумісності в середньому становить 5,7 разів, а варіація від 0,9 до 9,9.

Аналогічна закономірність спостерігається для

гібридів мутацій waxy і sugary endosperm 2 (табл. 2 і 3). Максимальне значення даних отриманих в результаті дослідження становить 317,9 і 78,69 %, а для моделі 14 і 23 %, відповідно. Застосування моделі підвищує порівнянність в середньому в 13,7 і 25,3 разів.

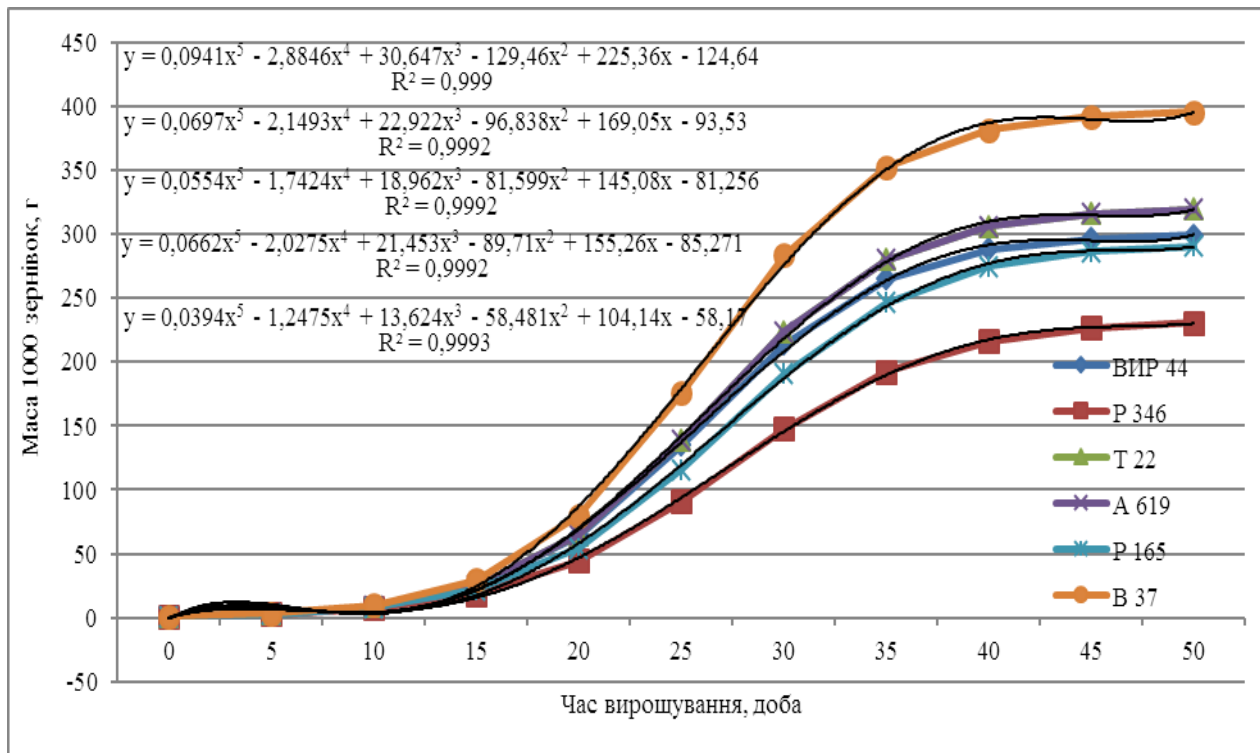


Рисунок 2 – Залежність маси 1000 зернівок ліній кукурудзи від часу вирощування на Устимівській дослідній станції рослинництва в 2012 році. Ефективність технологій вирощування складала для ґрунту $W_1 = 0,73$ і сезону $W_2 = 1$. Коефіцієнт, що відображає швидкість росту насіння залежні від їх генотипу, $a = 0,22$.

Таблиця 1 – Розбіжність маси 1000 зернівок гібридів F_1 ліній кукурудзи нормального генотипу отриманих в господарствах ДГ ІР НААН «Елітне» і УДСР в 2012 р

Гібриди F_1 кукурудзи нормального генотипу	Маса 1000 зернівок, г (ДГ ІР НААН «Елітне» 2012 г)		Розбіжність даних у різних господарствах, %		Кратність підвищення співставності, разів
	Дослід	Розрахунок	Дослід	Розрахунок	
ВІР-44хР-346	262,9	363,92	29,327	7,3938	3,97
ВІР-44хТ-22	291,15	402,66	51,125	-8,097	6,32
ВІР-44хА-619	239,85	331	45,1	4,27	10,5
ВІР-44хР-165	222,65	308	45,5	-4,6	10
ВІР-44хВ-37	297,3	409	21,1	14,7	1,43
Р-165хА-619	236,7	327	36,9	1,47	25,2
Т-22хР-346	251,1	346,4	64,08	-15,4	4,17
Т-22хА-619	259,6	359	64,9	-16	4,1
Т-22хР-165	295,6	403,2	19,08	15,04	1,27
Т-22хВ-37	276,05	377,7	44,901	-5,462	8,22
Р-165хР-346	275,6	376	16,1	18	0,9
Р-165хТ-22	255,9	350	50,1	-8,7	5,7
В-37хР-346	259,4	354	32,6	3,3	9,89
В-37хА-619	218,85	299	46,2	-6,3	7,3
В-37хР-165	208,6	285,4	47,65	-7,22	6,6

Таблиця 2 – Розбіжність маси 1000 зернівок гібридів F₁ ліній кукурудзи мутації ваху отриманих в господарствах ДГ ІР НААН «Елітне» і УДСР в 2012 р

Гібриди F ₁ мутації ваху	Маса 1000 зернівок, г (ДГ ІР НААН «Елітне» 2012 г)		Розбіжність даних у різних господарствах, %		Кратність підвищення співставності, разів
	Дослід	Розрахунок	Дослід	Розрахунок	
ВК–11хВК–64	232,55	232,55	317,9	6,19	4,69
ВК–19х ВК–11	229,35	229,35	312,5	7,60	3,60
ВК–19хВК–13	209,95	209,95	287	–6,62	7,05
ВК–19х ВК–64	205,95	205,95	282	–14	4,2
ВК 36 х ВК 64	226,75	226,75	310	0,85	42,2
ВК 36 х ВК 69	210,3	210,3	288	–11	4,9
ВК–69х ВК–11	233,35	318,95	28,56	6,55	4,36
ВК–69х ВК–13	230,75	314,36	26,54	8,25	3,22
ВК–69хВК–19	223,5	306	37,8	–0,6	63,4
ВК–69хВК–64 ф1	219,1	300	49,7	–8,5	5,9
ВК–69хВК–64 ф2	234,75	320	31,2	4,41	7,08

Таблиця 3 –Розбіжність мас 1000 зернівок гібридів F₁ ліній кукурудзи мутації sugary endosperm 2 отриманих в господарствах ДГ ІР НААН «Елітне» і УДСР в 2012 р

Гібриди F ₁ мутації sugary endosperm 2	Маса 1000 зернівок, г (ДГ ІР НААН «Елітне» 2012 г)		Розбіжність даних у різних господарствах, %		Кратність підвищення співставності, разів
	Дослід	Розрахунок	Дослід	Розрахунок	
АС 13 х АС 16	227,25	310,69	16,17	17,92	0,90
АС 13 х АС 32	209,25	285,39	45,28	–5,71	7,93
АС 13 х АС 37	219,7	300	43,8	–4,76	9,21
АС 13 х АС 23	197,25	269	33,8	2,35	14,4
АС 28 х АС 16	211,1	288	17,5	16,6	1,05
АС 32 х АС 16	200,43	274	35,7	0,94	37,9
АС 32 х АС 37	181,65	248,8	56,35	–12,38	4,55
АС 32 х АС 52	156,7	214,39	78,69	–23,34	3,37
АС 37 х АС 28	205,6	281	28,4	6,68	4,25
АС 52 х АС 16	192,35	263	37,2	–0,2	194
АС 52 х АС 28	193,35	264	30,3	5,1	5,94

Висновки. Розроблено імітаційну модель, що описує залежність маси зерна від їх генотипу і ефективності вирощування. Застосування моделі багаторазово підвищує відтворюваність результатів дослідження і забезпечує умови їх порівнянності при використанні різних умов вирощування. Застосування запропонованої моделі при проведенні комп'ютерного біотехнологічного дослідження дає можливість визначити умови вирішення поставленого завдання на етапі проведення пошукових дослідів.

2. Порівняльний аналіз різних умов вирощування різних гібридів насіння кукурудзи, показав, що максимальні значення маси 1000 зернівок в пробі і в одному качані відповідає вирощуванню в дослідному господарстві УДСР в 2012 році. У дослідному господарстві в господарствах ДГ ІР НААН «Елітне» аналогічні показники отримані в 2012 році дають значення в середньому на 27 % нижче. Застосування

моделі підвищує порівнянність в середньому до 25,3 разів.

Список літератури

1. Тимчук С. М. Вміст та жирно кислотний склад олії у інбредних ліній кукурудзи на основі різних ендоспермових мутацій / С. М. Тимчук, О. Г. Супрун, В. В. Поздняков, В. М. Тимчук, Ю. В. Харченко, Л. Я. Харченко // Матеріали междунар. науч. конф. «Современные теоретические и практические аспекты селекции гибридов и сортов масличных культур и разработка технологий их выращивания». – Запорозьке: Інститут масличних культур НААН України, 2012.
2. Тимчук С. М. Вміст та жирно кислотний склад олії в зерні ендоспермових мутантів кукурудзи / О. Г. Супрун, В. М. Тимчук, Г.С. Потапенко // Вісник Центру наукового забезпечення агропромислового виробництва Харківської області. – 2013. – №14. – С. 128 – 136.
3. Горбунов Л. В. Математическое моделирование состояния деконсервированного биообъекта / Л. В. Горбунов // LAPLAMBERT Academic Publishing: 2014. – 116 с.
4. Gorbunov L.V. Mathematical model for describing the post-cryopreservation viability of fruit and berry cuttings / L. V.



- Gorbunov, I. V. Petrov, O. V. Zviahintseva // *Biotechnologia Acta*. – 2019. – V. 12, No 5. – P. 85–95
- Турбин, Н. В. Диалельный анализ в селекции растений / Н. В. Турбин, Л. В. Хотылева, Л. А. Тарутина //– Минск: Наука и техника, 1974 – 179с.
 - Доспехов Б. А. Методика полевого опыта/ Б. А. Доспехов. – М.: Агропромиздат, 1985.–351с.
 - Методичні рекомендації польового та лабораторного вивчення генетичних ресурсів кукурудзи /Гур'єва І.А., Рябчун В.К., Козубенко Л.В., Літун П.П. та ін. – Харків. – 1993. – 29 с.
 - Класифікатор–довідник виду Zeamays L./ І.А. Гур'єва, В.К. Рябчун, Л.В. Козубенко, М.М. Чупіков, Н.Б. Гур'єва.– Харків., 1994. – 73с.
 - Neuffer M. G. Mutantsof maize / M. G. Neuffer, E. H. Coe, S. R. Wessler. – Cold Spring Harbor, NY : Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1997. – 468 p.
 - ДСТУ 4138–2002. Насіння сільськогосподарських культур. Методи визначення якості. – Введ. 2003–10–07. – К.: Держстандарт України, 2003. – 173 с.
 - Complex analysis of flax seeds composition for breeding programs / V. V. Titok [et al.] // *Proceedings of BSTU*. No. 4. – Minsk : BSTU, 2014. – P. 169–174
 - Punyasena S.W. Bioinformatic and biometric method sinplant morphology / S.W. Punyasena, S.Y. Smith. – Michigan: Department of Plant Biology, University of Illinois, 2014. – 2 p.
 - Гмурман, В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика / В.Е. Гмурман. // М.: Высшая школа, 2007. – 480 с.
 - Савчук, В.П. Обработка результатов измерений. Физическая лаборатория. Ч.1. / В.П. Савчук//– О: ОНПУ, 2002. – 54 с.
 - Горбунов Л.В. Обеспечение условий сопоставимости результатов исследования гибридов мутантных семян кукурузы при помощи компьютерного эксперимента //Л.В. Горбунов, Н.В. Решетняк, Н.М. Мартынюк // Матеріали міжнар. наук.–практ. конф. «Інформаційні технології: Наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» MICROCAD–2017. – Харків : НТУ «ХПІ», 2017. – 343 с.
 - Решетняк Н.В. Обеспечение условий сопоставимости количественных результатов выращивания линий и гибридов кукурузы на зерно при разных климатических условиях в разное время / Н.В. Решетняк, Л.В. Горбунов //Матеріали міжнар. наук.–практ. конф. «Інформаційні технології: Наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» MICROCAD–2017. – Харків : НТУ «ХПІ», 2017. – 343 с.
 - Ларінцева Н.В. Забезпечення умов збіжності результатів за допомогою математичного моделювання у дослідженнях гібридів мутації зерен кукурудзи / Н.В. Ларінцева, Л.В. Горбунов, А.Р. Суполкіна // В кн.: Сучасні досягнення фармацевтичної технології і біотехнології : збірник наукових праць. Випуск 6. – Харків : Вид-во НФаУ, 2019. – С. 285.
 - zabezpechennya agropromy'sloвого vy'robny'cztva Xarkivs'kij oblasti. – 2013. – №14. – s. 128 – 136.
 - Gorbunov L. V. Matematicheskoe modelirovanie sostoyaniya dekonservirovannogo bioob'ekta / L. V. Gorbunov // LAPLAMBERTAcademicPublishing: 2014. – 116 s.
 - Gorbunov L.V. Mathematical model for describing the post-cryopreservation viability of fruit and berry cuttings / L. V. Gorbunov, I. V. Petrov, O. V. Zviahintseva // *Biotechnologia Acta*. – 2019. – V. 12, No 5. – P. 85–95
 - Turbin, N. V. Dialelnyy analiz v seleksii rasteniy / N. V. Turbin, L. V. Hotyileva, L. A. Tarutina //– Minsk: Nauka i tehnika, 1974 – 179 с.
 - Dospheov B. A. Metodika polevogo opyita/ B. A. Dospheov. – М.: Agropromizdat, 1985.–351 s.
 - Metody'chni rekomendaciyi pol'ovogo ta laboratorного vy'vchennya genety'chny'x resursiv kukurudzy' /Gur'yeva І.А., Ryabchun V.K., Kozubenko L.V., Litun P.P. ta in. – Xarkiv. – 1993. – 29 s.
 - Klasy'fikator–dovidny'k vy'du Zeamays L./ І.А. Gur'yeva, V.K. Ryabchun, L.V. Kozubenko, M.M. Chupikov, N.B. Gur'yeva.– Xarkiv., 1994. – 73s.
 - Neuffer M. G. Mutantsof maize / M. G. Neuffer, E. H. Coe, S. R. Wessler. – Cold Spring Harbor, NY : Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1997. – 468 p.
 - DSTU 4138–2002. Nasinnya sil's'kogospodars'ky'x kul'tur. Metody' vy'znachennya yakosti. – Vved. 2003–10–07. – К.: Derzhstandart Ukrayiny', 2003. – 173 s.
 - Complex analysis of flax seeds composition for breeding programs / V. V. Titok [et al.] // *Proceedings of BSTU*. No. 4. – Minsk : BSTU, 2014. – P. 169–174
 - Punyasena S.W. Bioinformatic and biometric method sinplant morphology / S.W. Punyasena, S.Y. Smith. – Michigan: Department of Plant Biology, University of Illinois, 2014. – 2 p.
 - Gmurman, V.E. Teoriya veroyatnostey i matematicheskaya statistika / V.E. Gmurman. // М.: Vysshaya shkola, 2007. – 480 s.
 - Savchuk, V.P. Obrabotka rezultatov izmereniy. Fizicheskaya laboratoriya. Ch.1. / V.P. Savchuk//– О: ONPU, 2002. – 54 s.
 - Gorbunov L.V. Obespechenie usloviy sopostavimosti rezultatov issledovaniya gibridov mutantnyih semyan kukuruziy pri pomoschi kompyuternogo eksperimenta //L.V. Gorbunov, N.V. Reshetnyak, N.M. Martyniuk // Materlali mlzhar. nauk.–prakt. konf. «InformatsIynI tehnologIyi: Nauka, tehnIka, tehnologIya, osvIta, zdorov'ya» MICROCAD–2017. – HarkIv : NTU «HPI», 2017. – 343 s.
 - Reshetnyak N.V. Obespechenie usloviy sopostavimosti kolichestvennyih rezultatov vyiraschivaniya liniy i gibridov kukuruziy na zerno pri raznyih klimaticheskikh usloviyah v raznoe vreme / N.V. Reshetnyak, L.V. Gorbunov //Materlali mlzhar. nauk.–prakt. konf. «InformatsIynI tehnologIyi: Nauka, tehnIka, tehnologIya, osvIta, zdorov'ya» MICROCAD–2017. – HarkIv : NTU «HPI», 2017. – 343 s.
 - Larinceva N.V. Zabezpechennya umov zbizhnosti rezul'tativ za dopomogoyu matematy'chnogo modelyuvannya u doslidzhennyax gibry'div mutaciyi zeren kukurudzy' / N.V. Larinceva, L.V. Gorbunov, A.R. Supolkina // V kn.: Suchasni dosyagnennya farmacevty'chnoyi texnologiyi i biotexnologiyi : zbiry'k naukovy'x prac'. Vy'pusk 6. – Xarkiv : Vy'd–vo NFau, 2019. – 285 s.

References (transliterated)

- Tymchuk S. M. Vmist ta zhy'rno ky'slotny'j sklad oliyi u inbredny'x linij kukurudzy' na osnovi rizny'x endospermovy'x mutacij / S. M. Tymchuk, O. G. Suprun, V. V. Pozdnyakov, V. M. Tymchuk, Yu. V. Xarchenko, L. Ya. Xarchenko // *Mater'aly mezhdunar. nauch.konf. «Sovremennye teorety'chesky'e y' prakty'chesky'e aspektj selekcy'y' gy'bry'dov y' sortov masly'chnyx kul'tur y' razrabotka tehnology'j y'x vjrashhy'vany'ya»*. – Zaporozh'e: Y'nsty'tut masly'chnyx kul'tur NAAN Ukray'nj, 2012. – s. 36
- Tymchuk S. M. Vmist ta zhy'rno ky'slotnij sklad oliyi v zerni endospermovy'x mutantiv kukurudzy' / O. G. Suprun, V. M. Tymchuk, G.S. Potapenko // *Visny'k Centru naukovogo*

Надійшла (received) 29.03.2021



Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Горбунов Леонід Володимирович (Горбунов Леонид Владимирович, Gorbunov Leonid) – кандидат сільсько–господарських наук, доцент кафедри біотехнології, біофізики та аналітичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID ID:0000–0001–6546–036. e–mail: 4glv@i.ua.

Ларінцева Надія Вікторівна (Ларинцева Надежда Викторовна, Larintseva Nadiia) – старший викладач кафедри біотехнології, біофізики та аналітичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000–0001–5169–2682 e–mail: nadyaelen2111@gmail.com.

Звягінцева Оксана Вікторівна (Звягинцева Оксана Викторовна, Zviahintseva Oksana) – кандидат біологічних наук, доцент кафедри біотехнології, біофізики та аналітичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID ID: 0000–0003–1921–4204. e–mail: oksana.kaf.226@gmail.com.

O. H. LEVYTSKA, Y. V. VOYTENKO, A. O. ORISHECHOK

COMPARATIVE ASSESSMENT OF GASEOUS FUEL EMISSION

The work presents estimated comparative assessment of emissions release in combustion products during work of high-power steam boilers with the use of traditional fuel – natural gas and alternative fuels – blast-furnace and coke-oven gases generated in the process of technological cycle at iron and steel and coke-chemical enterprises. Calculation algorithm is shown and formulas for assessment of carbon content in exhaust gases are defined, conclusions on ecological efficiency of gaseous fuels are given.

The purpose of the work was to evaluate the emissions of harmful substances generated during the combustion of natural, blast furnace and coke oven gases, justification of the calculation of carbon content of a given chemical composition and determine the optimal environmental impact of analogues of natural gas.

The comparative estimation of pollutant emissions into atmospheric air during combustion of natural, coke oven and blast furnace gases revealed:

- high sulfur dioxide emissions from combustion of blast furnace and coke oven gases due to the presence of sulfur compounds in the composition of these gases;
- relatively high emissions of nitrogen compounds for natural and coke oven gases and relatively low emissions for blast furnace gas;
- carbon emissions are high for all types of fuels which have been considered, most carbon dioxide gets into the air when burning natural gas, least – when burning blast furnace gas;
- significantly higher methane emissions are observed during the combustion of natural and coke oven gases, respectively, smaller – for blast-furnace gas combustion;
- coke oven and natural gases are characterized by low mercury emissions.

Comparative assessment of the calculated values of hazardous substances emissions in the combustion products in the process of combustion of natural, coke-oven and blast-furnace gases shows that even at lower working heat of combustion values the coke-oven and blast-furnace gases can compete with natural gas.

For the first time, a comparative characterization of the emissions of harmful substances in the combustion of natural, coke oven and blast furnace gases is presented, and it is shown that the gases used in coke and metallurgical industries, which are used as analogues of natural, are logical to use, but require the installation of treatment systems. The paper defines a formula for calculating the carbon content in natural gas from the Urengoy-Uzhhorod gas pipeline. The provided calculations and the introduction of simplified formulas serve as an example for the calculation of emission factors and emissions in assessing the level of safety of existing equipment and can be used in the development of permit documents of enterprises that carry out emissions of harmful substances to the environment.

Keywords: emissions, greenhouse gases, hazardous substances, emission indexes, combustion.

O. Г. ЛЕВИЦЬКА, Ю. В. ВОЙТЕНКО, А. О. ОРІШЕЧОК

ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА ВИКИДІВ ПРОДУКТІВ ЗГОРЯННЯ ГАЗОПОДІБНИХ ПАЛИВ В АТМОСФЕРНЕ ПОВІТРЯ

В роботі приведена розрахункова порівняльна оцінка викидів шкідливих речовин у продуктах згоряння при роботі високотужних парових котлів із використанням традиційного палива – природного газу та альтернативних палив – доменного та коксового газів, що утворюються в ході технологічного циклу на металургійних та коксохімічних підприємствах. Показаний алгоритм розрахунку та визначені формули для оцінки вмісту вуглецю у вихідних газах, наведені висновки щодо екологічної ефективності газоподібних палив.

Метою роботи стала оцінка викидів шкідливих речовин, що утворюються в ході спалювання природного, доменного та коксового газів, обґрунтування розрахунку вмісту вуглецю у паливі заданого хімічного складу та визначення оптимального з точки зору впливу на довкілля аналогів природного газу.

При порівняльній розрахунковій оцінці викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря при спалюванні природного, коксового та доменного газів виявлено:

- високий викид діоксиду сірки при спалюванні доменного та коксового газів із-за наявності сполук сірки у складі цих газів;
- порівняно високі викиди сполук азоту для природного і коксового газів і порівняно низькі – для доменного газу;
- викиди сполук вуглецю є високими для всіх розглянутих видів палив, найбільше сполук вуглецю потрапляє в повітря при спалюванні природного газу, найменше – при спалюванні доменного газу;
- значно більший викид метану спостерігається при спалюванні природного і коксового газів, відповідно менший – при спалюванні доменного;
- коксовий та природний газ характеризуються незначними викидами ртуті.

Порівняльна оцінка розрахункових значень викидів забруднюючих речовин у продуктах згоряння в процесі спалювання природних, коксових та доменних газів показує, що навіть при нижчих робочих температурах спалювання коксовий та доменний гази можуть конкурувати з природним газом.

В роботі вперше наведена порівняльна характеристика викидів шкідливих речовин при спалюванні природного, коксового та доменного

© O. H. Levytska, Y. V. Voytenko, A. O. Orishechok, 2021

газів та показано, що отримані на коксохімічному та металургійному виробництвах газів, котрі використовуються як аналоги природного, є логічними у використанні, але потребують встановлення очисних систем. В роботі визначена формула для розрахунку вмісту вуглецю у природному газі із газопроводу Уренгой–Ужгород. Наведені розрахунки та введення спрощених формул слугують прикладом для розрахунку коефіцієнтів емісії та викидів при оцінці рівня безпеки діючого устаткування та можуть бути використаними при розробці дозвільних документів підприємств, що здійснюють викиди шкідливих речовин у довкілля.

Ключові слова: викиди, парникові газів, шкідливі речовини, показники емісії, спалювання.

Е. Г. ЛЕВИЦКАЯ, Ю. В. ВОЙТЕНКО, А. О. ОРИШЕЧОК

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЫБРОСОВ ПРОДУКТОВ ЗГОРАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ТОПЛИВ В АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ

В работе приведена расчетная сравнительная оценка выбросов вредных веществ в продуктах сгорания при работе высокоомощных паровых котлов с использованием традиционного топлива – природного газа и альтернативных топлив – доменного и коксового газов, образующихся в ходе технологического цикла на металлургических и коксохимических предприятиях. Показан алгоритм расчета и определены формулы для оценки содержания углерода в отходящих газах, приведены выводы по экологической эффективности газообразных топлив.

Целью работы стала оценка выбросов вредных веществ, образующихся в ходе сжигания природного, доменного и коксового газов, обоснование расчета содержания углерода в топливе заданного химического состава и определения оптимального с точки зрения влияния на окружающую среду аналога природного газа.

При сравнительной расчетной оценке выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух при сжигании природного, коксового и доменного газов выявлено:

- высокий выброс диоксида серы при сжигании доменного и коксового газов из-за наличия соединений серы в составе этих газов;
- сравнительно высокие выбросы соединений азота для природного и коксового газов и сравнительно низкие – для доменного газа;
- выбросы соединений углерода высоки для всех рассмотренных видов топлив, больше соединений углерода попадает в воздух при сжигании природного газа, меньше всего – при сжигании доменного газа;
- значительно больший выброс метана наблюдается при сжигании природного и коксового газов, соответственно меньший – при сжигании доменного;
- коксовый и природный газ характеризуются незначительными выбросами ртути.

Сравнительная оценка расчетных значений выбросов загрязняющих веществ в продуктах сгорания в процессе сжигания природных, коксовых и доменных газов показывает, что даже при более низких рабочих теплотах сжигания коксовый и доменный газы могут конкурировать с природным газом.

В работе впервые представлена сравнительная характеристика выбросов вредных веществ при сжигании природного, коксового и доменного газов и показано, что полученные на коксохимическом и металлургическом производствах газы, которые используются как аналоги природного, логичны в использовании, но нуждаются в установке очистных систем. В работе определена формула для расчета содержания углерода в природном газе из газопровода Уренгой–Ужгород. Приведенные расчеты и введение упрощенных формул служат примером для расчета коэффициентов эмиссии и выбросов при оценке уровня безопасности действующего оборудования и могут быть использованы при разработке разрешительных документов предприятий, осуществляющих выбросы вредных веществ в окружающую среду.

Ключевые слова: выбросы, парниковые газы, вредные вещества, показатели эмиссии, сжигание.

Introduction. Modern society with the development of innovation technologies and implementation of effective monitoring researches puts forward new requirements for the safety and environmental friendliness of engineering processes. Therewith, one of the key issues is the impact of industrial enterprises on atmospheric air and ways of pollution abatement under such an impact. This work considers the issues of atmospheric air pollution in the process of fuel combustion to ensure the operation of high-power steam boilers. There are assessed emissions during operation of the stated boilers on fossil gaseous fuel – natural gas and on blast-furnace and coke-oven gases.

Analysis of major achievements and literature. An economic resource is involved in natural gas extraction unlike with blast-furnace and coke-oven gases, negative influence on natural ecological systems occurs.

The main driving force on the way of searching for alternative energy sources is the fullness of fossil fuels. Blast-furnace and coke-oven gases are obtained as co-product in metallurgical and cake and by-product processes. Synthesis of these gases is not accompanied by waste generation and exploitation of soil ecosystems.

Thuswise, interdisciplinary international consortium of research centre (ArcelorMittal Global R&D Asturias and Maizières, Centro Sviluppo Materiali, Swerea MEFOS, VDEh-Betriebsits) has successfully implemented project aimed at expanding the use of blast-furnace gas in steel-making furnaces [1].

It has been established that the process for high-pressure hydrogen recovery from coke oven gas is known [2] and blast-furnace and coke-oven gases are used in heat-treating furnaces and annealing lines in the metal melting industry [3, 4], a low emission coke oven system



using oxy–fuel combustion of coke oven gas was adopted to limit nitrogen oxides (NO_x) emission and realize carbon dioxide (CO₂) enrichment [5]. But comparative assessment of emissions in the process of combustion of these types of fuels and fossil minerals remains a pressing issue. Primarily, this is because the stated emissions provoke a greenhouse effect.

This phenomenon is constantly evolving and over the last years has significantly increased its negative impact on the planet. So, for instance, recent researches predict climate warming during the course of the 21st century between 1.0 and 3.7°C [6], and in 1993 author of the article [7] pointed out that greenhouse effect could cause further warming by 0.3°C over the course of decade, unless appropriate measures are taken, that can cause global changes in the structure of agriculture, precipitation, water resources, rising sea level and coastal flooding, occurrence of such phenomena as droughts and hurricanes [7].

According to the data of United States Environmental Protection Agency the fossil fuel combustion produces about 65 % of global emissions of greenhouse gases [8, 9]. In comparison with other hydrocarbon fuels, such as natural gas, coke–oven gas has high hydrogen sulphide content [10], for that reason industrial enterprises implement state–of–the–art desulphurisation technologies [11, 12].

In Ukraine, vacuum–carbonate, arsenic–soda and mono–ethanolamine purification methods, integrated purification of coke–oven gas from hydrogen sulphide and ammonia with ammonia decomposing using high–efficient catalysts have been developed [13, 14].

In addition, the problem of the shortage of energy resources is well known and pressing for specialists. For that reason, search for alternative energy sources is one of the priority tasks in the economy of countries all over the world. Resource–saving and reuse of waste and by–product recovery are ways to solve these problems.

The practice of coke–chemical and iron and steel enterprises proves that the use of blast–furnace and coke–oven gases in the production will allow not to spend money on natural gas and to utilize by–products.

Formulation of the problem. This is precisely why there is a need to compare the qualitative composition of emissions in the process of combustion of natural gas and alternative blast–furnace and coke–oven gases and to formulate environmental conclusions on the feasibility of using gaseous fuels synthesized at industrial enterprises at industrial enterprises and in heating civic buildings, and their advantages or disadvantages compared to natural gas, which is the objective of this work.

Research results. When determining the gross emission of hazardous substances for combustion units, there is used the method of continuous measurements with the application of in–process control devices or as per calculation of the index of hazardous emission – the specific value of emissions that is determined for a particular unit and takes into consideration the fuel characteristics, in particular its chemical composition, combustion processes and methods of emission reduction, assessment of the purification systems performance [15].

Despite the purification of coke oven gas from sulfur compounds, ammonia, benzene [16], emissions of polluting substances into the atmosphere are made.

The gross emission of a hazardous substance entering into the atmospheric air in the process of combustion of gaseous fuels for the relevant period is calculated as the product of the index of hazardous emission k_i , fuel consumption for this period B and lower wet heating value of this fuel Q_i^r .

Indexes of hazardous emission are calculated according to procedure [15]. Taking into consideration the chemical composition of the natural, blast–furnace and coke–oven gases under study and the operation of gas cleaning plants, the following calculations are used in the work.

To determine the indexes of emissions of NO_x and sulphurous anhydride, it is necessary to take into consideration the effectiveness of primary measures to reduce emissions η_I , efficiency of flue gases purification from pollutant η_{II} , purification plant performance coefficient β . When determining NO_x emission indexes, it is also necessary to take into consideration degree of pollutant emission reduction when operating at low load f_n . Emission indexes of NO_x and sulphurous anhydride are calculated according to formulas [15]:

$$k_{NO_x} = k_{NO_{x0}} f_n (1 - \eta_I) (1 - \eta_{II}) \beta ;$$

$$k_{SO_2} = \frac{10^6}{Q_i^r} \cdot \frac{2S^r}{100} (1 - \eta_I) (1 - \eta_{II}) \beta .$$

When ignoring the mass content of moisture and ash, the sulfur content in the fuel per working mass [15]:

$$S^{daf} = S^r = \frac{100}{\rho_n} 0,941 \cdot m_{H_2S} .$$

Emission indexes and emissions of carbon oxides and dioxides are separately identified in the work.

Emission indexes of carbon oxides with consideration for fuel heat loss due to combustible losses q_4 are calculated according to [15]:

$$k_{CO} = k_{CO_0} \left(1 - \frac{q_4}{100} \right).$$

Considering the fact that the value of combustible losses is $q_4 = 0$ for coke–oven, blast–furnace and natural gases, we obtain the equation:

$$k_{CO} = k_{CO_0}$$

Emission indexes of carbon dioxides with consideration for oxidation rate of fuel carbon ε_c are calculated according to formula [15]:

$$k_{CO_2} = \frac{44}{12} \cdot \frac{C^r}{100} \cdot \frac{10^6}{Q_i^r} \cdot \varepsilon_c$$

Carbon content in fuel per working mass will be [15]:

$$C^{daf} = C^r = \frac{100}{\rho_n} \left(\sum \frac{12p}{12p+q} m_{C_pH_q} + 0,429m_{CO} + 0,273m_{CO_2} \right)$$

Index of mercury emission with consideration for mercury capture efficiency in dust–extraction plant η_{gzu} [15]:

$$k_{Hg} = k_{Hg_0} (1 - \eta_{gzu})$$

Since when changing the parameters of technological processes of fuel combustion it is possible to vary the consumption of the same fuel, the best option would be to set the same fuel consumption values for all considered types of fuels. In the calculations, we set the fuel consumption equal to 1 t.

Hazardous substances emissions in the process of combustion of coke–oven, blast–furnace and natural gases were calculated for the units with heating capacity from 50 to 300 MW. In the processes of combustion there is used coke–oven gas purified at coke–chemical plants, therefore, the numerical values used in the calculations are relevant specifically for the purified coke–oven gas. To determine the magnitude of the hazardous substances emissions in the process of combustion of combustible gases, the lower wet heating value of the fuels, listed and presented in table 1.

Table 1 – Lower wet heating values of coke–oven, blast–furnace and natural gases

Type of fuel	Combustion process	Q ^r (per volume) mJ/m ³ [15]	ρ , kg/m ³ [15]	Q ^r (per mass), mJ/kg
Coke–oven gas	in–chamber combustion	16.61	0.483	34.39
Blast–furnace gas	in–chamber combustion	3.94	1.296	3.04
Natural gas*	in–chamber combustion	33.08	0.723	45.75

* – Urengoy–Uzhhorod gas pipeline

When ignoring the value of moisture content, we set $Q^d = Q^r$, where Q^d , Q^r – lower dry and wet according to fuel calorific value. When ignoring the value of moisture content, we set $Q^d = Q^r$, where Q^d , Q^r – lower dry and wet according to fuel calorific value.

Emissions after gaseous fuels combustion contain sulphurous anhydrides, NO_x, carbon oxides and dioxides, mercury. It is worth noting that, unlike coal of various grades, there are no heavy metals in the combustion products of the gaseous fuels under study, unlike high– and low–sulfur residual oils – vanadium compounds and unlike biomass, pellets, briquettes and the above coals and residual fuel oils, the combustion products of the natural, blast–furnace and coke–oven gases contain no suspended particulate matter.

Results and discussion. Industrial facilities and the main purification equipment of the majority of coke–chemical enterprises in our state were built in the age of industrialization, when the main objective was ramp–up of industrial products output. Together with the main products – coke, there was increased the volumes of coke–oven gas, which was generated during the high–temperature heating of the coal charge in coke blast furnaces.

Coke–oven gas consists of pyrogenic water vapours, coal–tar pitch, methane, hydrogen, carbon oxides and dioxides, nitrogen compounds, ammonia, hydrogen sulphide, ammonocarbonous acid, a large amount of unsaturated aromatic hydrocarbons, naphthalene and other substances [13]. For industrial use, gas with such chemical composition is unacceptable, therefore it is purified in by–product–recovery departments of coke–chemical enterprises.

Within the influence of coke–chemical enterprises, there may be residential buildings and summer cottages, therefore the goal of specialists is emission reduction generated in the process of coke–oven gas combustion. Considering high hydrogen sulfide content in coke–oven gases, which leads to significant sulfur–dioxide emissions, the enterprises of the industry are working with capacities that implement reagent vacuum–carbonate, arsenic–alkaline and monoethanolamine methods of gas purification from hydrogen sulphide.

When comparing these three methods, the authors [15] acknowledge the fact that in the process of coke–oven gas purification using arsenic–alkaline method, sulfur–dioxide emission and correspondingly the enterprise payments for environmental pollution and damage to the environment will be high. When comparing the monoethanolamine and vacuum–carbonate method, the first one is more efficient, two–stage purification with

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 1(5) 2021

Edited with the demo version of Infix Pro PDF Editor



To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

the vacuum-carbonate method corresponds to the monoethanolamine method. Considering high toxicity of the monoethanolamine reagent, the use of two-stage vacuum-carbonate purification will be appropriate from the perspective of the impact on personnel and environment.

Today, coke-chemical enterprises use coke-oven gas for heating-up coke furnace batteries, steam generating units at their in-house combined electric-power and heat-generating plants [15].

Practice of by-product coke plants proves that coke-oven gas used for work of in-house combined electric-power and heat-generating plants, is high-grade alternative to natural gas. Such combined electric-power and heat-generating plants heat the buildings of enterprises. Unfortunately, a substantial amount of coke-oven gas is still disposed of using gas escape equipment at the by-product coke plants, while this resource can be used to heat neighboring residential buildings.

Blast-furnace gas is co-product of metallurgical production, which is generated in blast furnaces in the process of iron smelting. Its main components are nitrogen compounds, hydrogen compounds, carbon oxides and dioxides, methane.

Prior to be used at metallurgical plants, blast-furnace gas is cleared of suspended particulate matter. Purification takes place in several stages with the use of dry-type collectors and methods of wet purification – scrubber filters, Venturi pipe.

Today, blast-furnace gas is used for heating-up steam generating units of combined electric-power and heat-generating plants and for production needs [17]. Considering the experience of Dnieper Metallurgical Combine, blast-furnace gas is low-calorie product, generating a substantial amount of combustion products [17]. However, such cases are not frequent. A substantial amount of gas is disposed of by flare.

According to procedure [15], it is demonstrated that natural gas from Urengoy-Uzhhorod and Central Asia-Central gas pipelines contains no hydrogen sulphide, therefore, sulfur-dioxide emissions in the process of combustion of this gas will be absent.

Unlike natural gas, coke-oven and blast-furnace gases contain hydrogen sulphide (table 2).

Enterprises of Ukraine, which use blast-furnace and coke-oven gases, usually do not use desulfurization equipment and sorbent agents for sulfur retention. In the absence of such equipment, the coefficient value of the operation of the desulfurization unit, the efficiency of flue gases purification from sulfur oxides and the efficiency of sulfur retention by ash or sorbent agent in the electric

power plant will be equal to zero. Table 2 presents sulfur content, calculated emission indexes and values of sulfur-dioxide emission in the process of combustion of coke-oven and natural gases.

Table 2 – Calculation parameters of sulfur-dioxide emission indexes for coke-oven and blast-furnace gases

Fuel	H ₂ S, % [15]	S ^r , %	k _{SO} , g/GJ	E, kg
Coke-oven gas	0,4	0,12	69,79	2,4
Blast-furnace gas	0,3	0,03	197,37	0,6

With a slight difference of the hydrogen sulfide content in the compared types of gaseous fuels, the value of sulfur-dioxide emission index for blast-furnace gas is higher.

Calculation of sulfur content in the fuel takes into account the value of the fuel density – the lower density (table 1), the higher values of the calculated emission index. Despite the significantly higher value of sulfur-dioxide emission index, the emission of this pollutant in the process of combustion of blast-furnace gas will be four times lower than the similar emission in the process of combustion of coke-oven gas as a result of much lesser lower wet heating values.

The combustion processes of combustible gases in a significant number of industrial enterprises of Ukraine is carried out in the absence of special equipment, therefore, for a comparative analysis of the emission values of NO_x and nitrogen dioxides, the emission factors of NO_x and nitrogen dioxides for the gases in question will be considered according to procedure [15].

Emission indexes of NO_x and nitrogen dioxides with disregard for measures to emissions reduction for coke-oven, blast-furnace and natural gases are presented in table 3. Emission indexes are significantly higher for NO_x, among them the highest values are obtained in the process of combustion of coke-oven gas, the lowest values – for blast-furnace gas. Emission indexes of nitrogen dioxides have the highest values in the process of combustion of gases generated at production. When combusting natural gas, almost all nitrogen is oxidized to NO_x.

Emission values of NO_x and nitrogen dioxides for the considered types of fuels, calculated on the basis of emission indexes, are presented in Fig. 1.

NO_x are indicative of the emission value among nitrogen compounds emitted into the atmospheric air in the process of combustion of combustible gases. Higher emission values were obtained for natural and coke-oven gases, the lowest value – for blast-furnace gas.

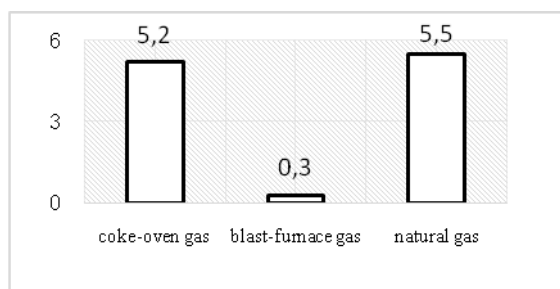
Table 3 – Emission indexes of NO_x and nitrogen dioxides in the process of in-chamber combustion of combustible gases with disregard for measures to emissions reduction, g/GJ [15].

Emission index	Coke-oven gas	Blast-furnace gas	Natural gas
NO _x	150	100	120
Nitrogen dioxide	2	2	0.1

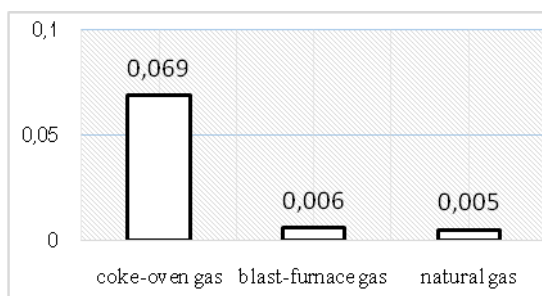
At the same time, nitrogen dioxide emissions in the process of combustion of natural and blast-furnace gases will be lower. The highest emission value for this pollutant was obtained for coke-oven gas.

However, contribution of the nitrogen dioxides to the nitrogen compounds emission is negligible. When estimating emissions of these compounds, the lowest total emissions are characteristic of blast-furnace gas. Total emissions of NO_x and nitrogen dioxides will be the highest for natural gas.

Interestingly, at high values of NO_x emission indexes for coke-oven gas compared to natural gas, the emission value of this pollutant will be higher for natural gas. And at similar values of the emission indexes of nitrogen dioxides for coke-oven and blast-furnace gases, the first one, in the process of combustion, will provide a high emission. Thus, density and lower wet heating value play an essential role in the formation of pollutant emissions.



a



b

Fig. 1 – NO_x emissions (a) and nitrogen dioxides emissions (b) in the process of combustion of 1 t fuel, kg

Composite index of carbon oxides emissions in accordance with [15] for natural gas is 15 g/GJ, let us assume for blast-furnace and natural gases the emission index of carbon oxides at the level of the corresponding index during operation of stationary engines with the use of gaseous fuel, which also makes 15 g/GJ.

To determine the index of carbon dioxide emissions in the process of combustion of gaseous fuels, it is necessary to calculate the carbon content. Since in the process of gases combustion, which are considered in the work, the ash mass content in the fuel per working mass (%) is $A^r = 0$, and the value of the moisture mass content in these gases per working mass (%) is low, and it can be neglected in the calculations, we get equation $C^{daf} = C^r$.

To determine the carbon mass content in the fuel per working mass it is necessary to know the amount of carbon-containing compounds in the fuels under study and their density. Tables 4, 5 present chemical composition as per carbon-containing compounds of natural, coke-oven and blast-furnace gases with consideration for these procedures [15] and study results as to compounds content C_nH_m in coke-oven gas at coking plant.

Table 4 – Volume ratio of carbon-containing compounds, %, in natural gas from Urengoy-Uzhhorod gas pipeline [15]

CH ₄ , %	C ₂ H ₆ , %	C ₃ H ₈ , %	C ₄ H ₁₀ , %	CO ₂ , %	ρ_n , kg/nm ³
98.90	0.12	0.011	0.01	0.06	0.723

Table 5 – Volume ratio of carbon-containing compounds, %, in coke-oven and blast-furnace gases [15]

Gas	CH ₄ , %	C ₂ H ₄ , %	C ₃ H ₆ , %	C ₆ H ₆ , %	CO, %	CO ₂ , %	ρ_n , kg/nm ³
Processed coke-oven	22.5	1.3	0.4	0.2	6.8	2.3	0.483
Blast-furnace	0.3	–	–	–	28.0	10.5	1.296

Taking the above mentioned into consideration, the formula for calculation of the carbon mass content in natural gas per working mass will look like:

$$C^{daf} = C^r = \frac{100}{\rho_n} \left(\frac{12}{12+4} m_{CH_4} + \frac{12 \cdot 2}{12 \cdot 2 + 6} m_{C_2H_6} + \frac{12 \cdot 3}{12 \cdot 3 + 8} m_{C_3H_8} + \frac{12 \cdot 4}{12 \cdot 4 + 10} m_{C_4H_{10}} + 0,273 m_{CO_2} \right)$$

For coke-oven gas, the formula will look like:

$$C^{daf} = C^r = \frac{100}{\rho_n} \left(\frac{12}{12+4} m_{CH_4} + \frac{12 \cdot 2}{12 \cdot 2 + 4} m_{C_2H_4} + \frac{12 \cdot 3}{12 \cdot 3 + 6} m_{C_3H_6} + \frac{12 \cdot 6}{12 \cdot 6 + 6} m_{C_6H_6} + 0,429 m_{CO} + 0,273 m_{CO_2} \right)$$

For blast-furnace gas, the formula will look like:

$$C^{daf} = C^r = \frac{100}{\rho_n} \left(\frac{12}{12+4} m_{CH_4} + 0,429 m_{CO} + 0,273 m_{CO_2} \right).$$

When calculating the carbon mass content in natural gas per working mass, the mass values of carbon-containing compounds are calculated according to formulas of procedure [15] or recalculated to mass with consideration for values of volume ratio of carbon-containing compounds.

According to procedure [15], recommended value ϵ_c for natural gas makes 0.995. Let us assume $\epsilon_c = 0.995$ for blast-furnace and coke-oven gases.

Necessary data and calculation results of emission indexes of carbon dioxides for the fuels under study are presented in table 6.

Calculated values of emissions of carbon oxides (a) and carbon dioxides (a) in the process of combustion of 1 t fuel are presented in Fig. 2.

Table 6 – Calculation parameters of emission indexes of carbon dioxides for gaseous fuels

Fuel	Q_i^r [15] *	C^r [15]	ϵ_c [15]	k_{CO_2}
Natural gas	45.75	73.73	0.995	58849.43
Coke-oven gas	34.39	40.68	0.995	43195.44
Blast-furnace gas	3.04	16.05	0.995	192792.71

* while neglecting the value W^r – moisture content, it is accepted $Q^d = Q^r$ and lower volumetric wet heating value is recalculated into mass one

At the same emission indexes of carbon oxides, emissions of these compounds in the process of combustion of different fuels are significantly different. A tonne of burnt natural or coke-oven gas will provide more than ten times more carbon oxide emissions than a tonne of burnt blast-furnace gas.

When analyzing emissions of carbon-containing compounds, a significant proportion is accounted for by carbon dioxides emissions. Emission index of carbon dioxide is the highest for blast-furnace gas, but the highest emission values will be in the process of combustion of a tonne of natural gas, and the lowest – specifically in the process of combustion of blast-furnace gas.

In this case, the total emission in the process of combustion of carbon oxides and dioxides will be the highest for natural gas and the lowest for blast-furnace gas.

Emissions of power-generating equipment for combustible gases burning are usually not cleared of methane and nonmethane volatile organic compounds. Therefore, when determining the emission indexes of these compounds, no amendments and additional factors that take into consideration the parameters and

effectiveness of the purification equipment are made. Emission indexes of methane and nonmethane volatile organic compounds in the process of combustion of coke-oven, blast-furnace, natural gases are presented in table 7.

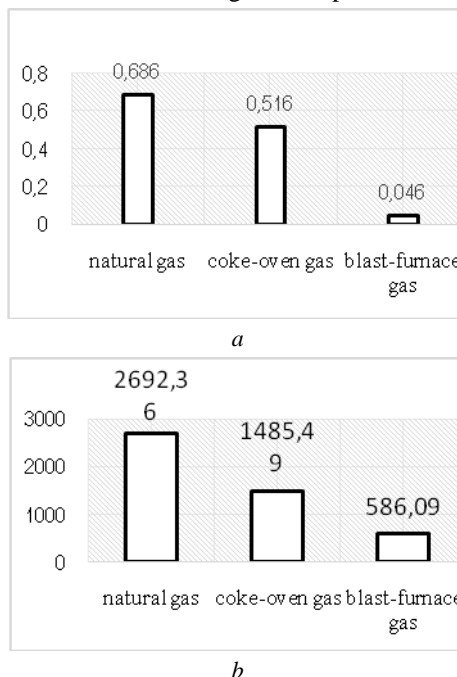


Fig. 2 – Emissions of carbon oxides (a) and carbon dioxides (b) in the process of combustion of 1 t fuel, kg

Table 7 – Emission indexes of methane and nonmethane volatile organic compounds, g/GJ [15]

Emission indexes	Coke-oven gas	Blast-furnace gas	Natural gas
Methane	1	1	1
Nonmethane volatile organic compounds	—	—	5

Methane emission indexes are the same for all cases considered. The presence of these compounds in emissions in the process of combustion of combustible gases indicates incomplete combustion [15]. Values of methane emissions for combustible gases calculated on the basis of emission indexes are presented in Fig. 3.

Notwithstanding the fact that emission indexes in the process of combustion of the considered combustible gases are the same, emissions due to different values of lower wet heating value and density of each considered fuel are different – the highest for natural gas and the lowest for blast-furnace gas. Nevertheless, the emission values for all considered fuels are quite low.

According to procedure [15], in the process of combustion of coke-oven and blast-furnace gases, emission of nonmethane volatile organic compounds is not provided. This is explained by the initial chemical

composition of the gases generated at the iron and steel enterprises. Coke-oven gas prior to be used as an energy resource or prior to recovery is cleared of aromatic carbon-containing compounds in the capture workshops.

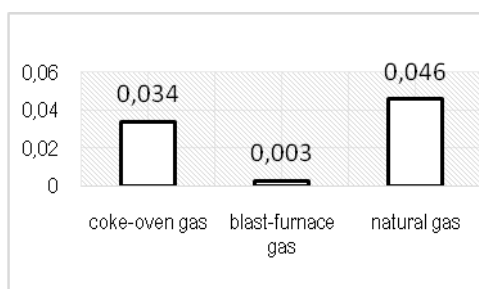


Fig. 3 – Methane emissions in the process of combustion of 1 t fuel, kg

Emission of nonmethane volatile organic compounds for natural gas calculated on the basis of emission index is 0.229 kg per tonne of burnt fuel.

Mercury evolution in small quantities is possible in the process of combustion of coke-oven and natural gases. Calculation parameters of mercury emission indexes for coke-oven and natural gases in the absence of dust-extraction plant are presented in table 8.

Table 8 – Calculation parameters of mercury emission indexes for coke-oven and natural gases

Fuel	k_{Hg} , g/GJ	E, kg
Coke-oven gas	0.035	$1.2 \cdot 10^{-3}$
Natural gas	0.0001	$4.6 \cdot 10^{-6}$

Mercury emission indexes are low. The highest values are shown for coke-oven gas, the lowest – for natural gas. Mercury emission values in the process of combustion of coke-oven and natural gases are insignificant. Experts of coke-chemical enterprises according to facts of the conducted laboratory studies, refute the presence of mercury in industrial gases. When comparing emissions in the process of combustion of the above stated gases, mercury emissions are substantially lower in the process of combustion of natural gas.

Conclusions. A tonne of burnt coke-oven or blast-furnace gas produces a significantly lower emission of carbon oxides and dioxides and lower total emission of NOx and nitrogen dioxides. In the process of combustion of these gaseous fuels there are no emissions of nonmethane volatile organic compounds and methane emissions are the lowest. Advantages of natural gas are the absence of sulfur-dioxide emissions and mercury emissions.

Mercury in fossil gases and by-products of the industry is present in small quantities, therefore its emission in the process of combustion of gases will not exceed the regulatory requirements.

It was also determined in the work that the great amount of atomic carbon in the gaseous fuels under study is converted into carbon dioxide emissions, and atomic nitrogen – into NOx emissions.

When comparing coke-oven and blast-furnace gases, emissions in the process of combustion of the first one by most indicators are higher, but blast-furnace gas is low calorific gas, therefore, in order to meet the same needs it is necessary to spend more blast-furnace gas than coke-oven gas. Compared to natural gas, emissions in the process of combustion of coke-oven gas by the majority of polluting substances are lower.

Comparative assessment of the calculated values of hazardous substances emissions in the combustion products in the process of combustion of natural, coke-oven and blast-furnace gases shows that even at lower working heat of combustion values the coke-oven and blast-furnace gases can compete with natural gas. These gases are co-products at industrial plants, turning the cost of extracting an energy source into a profit due to its recovery. Total values of gross emissions of polluting substances at the enterprise during the use of alternative fuels will also be lower, because emissions after combustion of coke-oven gas or blast-furnace gases when they are recovered in flares are added to the total emissions that occur during technological processes and increase the environmental tax of the industrial enterprise.

References

1. Víctor Cuervo-Piñera, Diego Cifrián-Riesgo, Phuc-Danh Nguyen, Valerio Battaglia, Massimiliano Fantuzzi, Alessandro Della Rocca, Marco Ageno, Anders Rensgard, Chuan Wang, John Niska, Tomas Ekman, Carsten Rein, Wolfgang Adler. Blast Furnace Gas Based Combustion Systems in Steel Reheating Furnaces: Energy Procedia, 2017, 120. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.215>
2. S.C.J. Van Acht, C. Laycock, S.J.W. Carr, J. Maddy, A.J.Guw, G. Lloyd, L.F.J.M. Raymakers. Simulation of integrated novel PSA/EHP/C process for high-pressure hydrogen recovery from Coke Oven Gas: International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(30), pp. 15196–15212
3. Sébastien Caillat. Burners in the steel industry: utilization of by-product combustion gases in reheating furnaces and annealing lines: Energy Procedia, 2017, 120. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.152>
4. Sunghoon Kim, Minsoo Kim, Yong Tae Kim, Geunjae Kwak Jiyong Kim. Techno-economic evaluation of the integrated polygeneration system of methanol, power and heat production from coke oven gas: Energy Conversion and Management, 2019, 182, pp. 240–250.
5. Zhenxing Li, Qun Yi, Yuke Zhang, Huan Zhou, Yingjie Zhao, Yi Huang, Dan Gao, Yanhong Hao. Numerical study and design

- strategy for a low emission coke oven system using oxy-fuel combustion of coke oven gas: *Journal of Cleaner Production*, 2020, 252, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119656>
6. Thomas R. Anderson, Ed. Hawkins, Philip D. Jones. CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models: *Endeavour*, 2016, 40(3). <https://doi.org/10.1016/j.endeavour.2016.07.002>
 7. P.C.Jain. Greenhouse effect and climate change: scientific basis and overview: *Renewable energy*, 1993, 3 (4–5). [https://doi.org/10.1016/0960-1481\(93\)90108-S](https://doi.org/10.1016/0960-1481(93)90108-S)
 8. European Environment Agency, EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook / Publications Office of the European Union, 2016, 28 c. doi:10.2800/247535. URL: <https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2016>
 9. An official website of the United States Environmental Protection Agency [online] URI: <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>
 10. K. Sridhar, J. Abbas Mohaideen. Environmental Impact and Forecast of pollutants from coke oven gas and natural gas combustion: *International Journal of Engineering Research and Development*, 2012, 1(1), pp. 42–45.
 11. Nigam Mohit , Singh Randhir, Kumar Naveen, Upadhyaya Sushant. Desulphurization of Coke Oven Gas: *International Journal of Scientific Research and Reviews*, 2013, 2(1), pp. 13–22.
 12. O. I. Platonov. Experience in sulfur-extraction from coke-oven gas: *Coke and Chemistry*, 2007, 50(8), pp. 226–231.
 13. Levytska O., Avramenko S., Kramarova N. Ekologo-ekonomichne obg'runtuvannya vy'boru metodu ochy'stky' koksovogo gazu vid sirkovodnyu: *Zbirnyk naukovykh prats DDTU*, 2010, 3, pp. 177–182. (in Ukrainian)
 14. An official website of the Giprokoks company [online] URI: <https://giprokoks.com/ua/chemical-production>
 15. Collection of emission indicators (specific emissions) of pollutants into the air by different productions. First redaction. Vol. I. Donetsk, Ukrayinskij naukovij centr tehnicnoyi ekologiyi [Ukrainian Scientific Center of Technical Ecology], 2004. 184 p. (in Ukrainian)
 16. Jingying Li, Suisui Zhang, Yan Nie, Xiaoxun Ma, Long Xu, LeWu. A holistic life cycle evaluation of coking production covering coke oven gas purification process based on the subdivision method: *Journal of Cleaner Production*, 2020, 248, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119183>
 17. An official website of the PJSC «Dneprovsky Iron&Steel Integrated Works» [online] URI: <http://www.dmkd.dp.ua/3204>.

Надійшла (received) 05.03.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Левицька Олена Григоріївна (Левицкая Елена Григорьевна, Levytska Olena Hryhoriivna) – кандидат технічних наук, Дніпровський національний університет ім. О. Гончара, доцент кафедри Безпеки життєдіяльності; м. Дніпро, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8690-6457>; e-mail: LLevi@ukr.net.

Войтенко Юлія Володимирівна (Войтенко Юлия Владимировна, Voytenko Yulia Vladimirovna) – Дніпровський національний університет ім. О. Гончара, старший викладач кафедри Безпеки життєдіяльності, м. Дніпро, Україна; e-mail: Juliya.voytenko/1983@gmail.com.

Орішечок Анастасія Олексіївна (Оришечок Анастасия Алексеевна, Orishechok Anastasiia Oleksiivna) – студентка 4-го курсу, спеціальність «Кібербезпека», фізико-технічний факультет, Дніпровський національний університет ім. О. Гончара, м. Дніпро, Україна; e-mail: orishechok.n@gmail.com.

С.М. БИКАНОВ, Т.Г. БАБАК, Р.С. СТОЦЬКИЙ

ТЕПЛОВА ІНТЕГРАЦІЯ КОМПРЕСІЙНОЇ ХОЛОДИЛЬНОЇ УСТАНОВКИ НА МОЛОЧНИХ ПІДПРИЄМСТВАХ

За допомогою методів пінч-аналізу проведено теплову інтеграцію аміачної компресійної холодильної установки, яка використовується на молочних виробництвах. За основу взята принципова схема з холодопродуктивністю 1000 кВт. Для даної холодопродуктивності було розраховано основні температури циклу, витрату холодоагенту, його питому теплоємність. На основі цих даних сформовано потокову таблицю, що включала гарячий потік холодоагенту – аміаку – і два холодних потоки: воду на хімводоочистку і воду на технологію. Гарячий потік аміаку було розбито на три потоки: охолодження парів аміаку, конденсація і переохолодження. Було визначено потокові теплоємності і теплове навантаження (зміну тепловмісту) потоків. На основі техніко-економічних розрахунків для даної схеми визначено мінімальну різницю температур в теплообмінному обладнанні $\Delta T_{\min} = 8^{\circ}\text{C}$, для якої було побудовано складені криві потоків. За допомогою метода табличного алгоритму визначено температуру пінча для гарячих і для холодних потоків. Визначено мінімальні значення потужності гарячих та холодних утиліт $Q_{H\min}$ і $Q_{C\min}$ та потужність рекуперації, яка склала 701,8 кВт. Побудовано сіткову діаграму і розташовано теплообмінники у відповідності із *CP* та *N* правилами. На основі сіткової діаграми запропоновано технологічну схему після реконструкції, яка включає встановлення трьох рекуперативних теплообмінників, одного охолоджувача та двох нагрівачів для досягнення цільових температур і витрати потоків. В якості теплообмінного обладнання запропоновано використання пластинчатих теплообмінників фірми Alfa Laval. Строк окупності запропонованого рішення складає приблизно два роки.

Ключові слова: теплова інтеграція, пінч-аналіз, гарячі та холодні утиліти, складені криві, рекуперація, холодоагент, холодильна установка, молочні підприємства.

С.Н. БЫКАНОВ, Т.Г. БАБАК, Р.С. СТОЦКИЙ

ТЕПЛОВАЯ ИНТЕГРАЦИЯ КОМПРЕССИОННОЙ ХОЛОДИЛЬНОЙ УСТАНОВКИ НА МОЛОЧНЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

С помощью методов пинч-анализа проведена тепловая интеграция аммиачной компрессионной холодильной установки, которая используется на молочных предприятиях. За основу взята принципиальная схема с холодопроизводительностью 1000 кВт. Для данной холодопроизводительности были рассчитаны основные температуры цикла, расход хладагента, его удельная теплоемкость. На основе этих данных сформирована потоковая таблица, которая включала горячий поток хладагента – аммиак – и два холодных потока: воду на химводоочистку и воду на технологию. Горячий поток аммиака разбит на три потока: охлаждение паров аммиака, конденсация и переохлаждение. Были определены потоковые теплоемкости и тепловые нагрузки (изменение теплосодержания) потоков. На основе технико-экономических расчетов для данной схемы определена минимальная разность температур в теплообменном оборудовании $\Delta T_{\min} = 8^{\circ}\text{C}$, для которой были построены составные кривые потоков. С помощью метода табличного алгоритма определены температуры пинча для горячих и для холодных потоков. Определены минимальные значения мощности горячих и холодных утилит $Q_{H\min}$ и $Q_{C\min}$ и мощность рекуперации, которая составила 701,8 кВт. Построена сеточная диаграмма и расставлены теплообменники в соответствии с *CP* и *N* правилами. На основе сеточной диаграммы предложена технологическая схема после реконструкции, которая включает установку трех рекуперативных теплообменников, одного холодильника и двух нагревателей для достижения целевых температур и расходов потоков. В качестве теплообменного оборудования предлагается использование пластинчатых теплообменников фирмы Alfa Laval. Срок окупаемости предложенного решения составляет приблизительно два года.

Ключевые слова: тепловая интеграция, пинч-анализ, горячие и холодные утилиты, составные кривые, рекуперация, хладагент, холодильная установка, молочные предприятия.

S.N. BYKANOV, T.G. BABAK, R.S. STOTSKYI

THERMAL INTEGRATION OF COMPRESSION REFRIGERATION UNITS IN DAIRY FACILITIES

The heat integration of an ammonia compression refrigeration unit, that is used in different dairy facilities, was carried out by the pinch analysis methods. The schematic diagram of such unit with a cooling capacity of 1000 kW was taken as a basis. The main cycle temperatures, refrigerant consumption and its specific heat capacity were calculated for a given refrigerating capacity. Based on these data, a stream table was formed, that included a hot stream of a refrigerant – ammonia – and also two cold streams: water for chemical water treatment and water for technology. The hot stream of ammonia was divided into three streams: cooling of ammonia vapors, condensation and subcooling. Heat capacities flowrates and heat

© С.М. Биканов, Т.Г. Бабак, Р.С. Стоцкий, 2021

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 1(5) 2021

Edited with the demo version of Infix Pro PDF Editor



To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

loads (stream enthalpy change) of the streams were determined. The minimum temperature difference in heat exchangers $\Delta T_{\min} = 8^{\circ}\text{C}$ was determined on the basis of technical and economic calculations for this process. The composite curves were plotted for the minimum temperature difference. The pinch temperatures were determined by the problem table algorithm for the hot and cold streams. The minimum values of hot and cold utilities load ($Q_{H\min}$ and $Q_{C\min}$) were determined. The heat recovery capacity was determined, which was 701.8 kW. A grid diagram was built and heat exchangers are arranged in accordance with CP and N rules. The retrofit of process flowsheet is proposed on the basis of the grid diagram that includes the installation of three heat exchangers, one cooler and two heaters to achieve the target temperatures and flow rates. The use of Alfa Laval plate heat exchangers is proposed as heat exchange equipment. The payback period of the design is about two years.

Key words: heat integration, pinch analysis, hot and cold utilities, composite curves, heat recovery, refrigerant, refrigeration unit, dairy enterprises.

Вступ. На багатьох підприємствах харчової промисловості застосовуються компресійні холодильні установки, де вони використовуються для охолодження різноманітних продуктів. Зокрема, на молокозаводах вони використовуються для охолодження молока та при виробництві сиру [1]. При роботі таких холодильних машин утворюється тепло, яке виділяється при охолодженні і конденсації холодоагенту. Раціональне використання цього тепла є актуальною задачею у зв'язку з постійним підвищенням цін на енергоносії та загальним напрямом на енергозбереження.

На харчових підприємствах існують різні технологічні рішення, завдяки яким використовується тепло конденсації холодоагенту і досягається раціональне використання тепла. Одним з сучасних засобів теплової інтеграції, що дозволяють провести максимальну рекуперацію тепла, є методи пінч-аналізу [2-4]. Спочатку вони застосовувалися в нафтогазових виробництвах, де існує велика кількість теплообмінного обладнання і питання раціонального використання тепла поставало дуже актуально [5], потім використовувалися для енергозбереження у харчовій промисловості [6], при випарюванні солей [7] та в інших галузях хімічної промисловості. Методи пінч-аналізу дозволяють максимально використовувати рекуперацію тепла і завдяки цьому досягти ефективного використання тепла при конденсації холодоагентів. У якості холодоагенту на підприємствах харчової промисловості широке розповсюдження набув аміак завдяки термодинамічній досконалості [8]. У роботі [9] було розроблено модульну установку охолодження газоподібного аміаку шляхом утилізації теплоти перегрітого аміаку. У якості теплообмінного обладнання при інтеграції рекомендовано використання пластинчастих теплообмінників, яка таких, що є компактними і забезпечують високі коефіцієнти тепловіддачі [10]. У роботі [11] було досліджено можливість збільшення теплового потенціалу теплоносія завдяки додатковій компресії холодоагенту. Перспективи використання високоєфективних пластинчастих теплообмінників при інтеграції холодильних циклів показано в роботі [12].

Постановка задачі. Покажемо як на молочному підприємстві може бути оптимально використано

тепло, яке утворюється при конденсації холодоагенту, що має місце при роботі компресійної холодильної машини. Для цього проведемо теплову інтеграцію аміачної компресійної холодильної установки за допомогою методів пінч-аналізу. У якості потоків, які потребують нагрівання, візьмемо два потоки: воду на ХВО (хімводоочистку) і воду на технологію (технологічні потреби).

Основна частина. Для проведення теплової інтеграції за основу візьмемо принципову технологічну схему аміачної компресійної холодильної установки. Початкові дані для інтеграції: холодопродуктивність установки складала $Q_0=1000$ кВт, температура аміаку в випарнику -7°C , в конденсаторі -34°C . Холодні потоки, які потребують нагрівання: вода на ХВО і вода на технологію. Технологічна схема є традиційна для компресійних холодильних машин і представлена на рис.1. Холодоагент (аміак) стискається у компресорі К1-3, де його тиск і температура підвищується, потім охолоджується, конденсується і переохолоджується в конденсаторі Кд, далі дроселюється, а потім випаровується у випарнику ІП-2, де охолоджує необхідні за технологією речовини. Після випаровування аміак знов стискається у компресорі і цикл повторюється. Згідно початкових даних було розраховано параметри холодильного циклу: температур та тиск аміаку в усіх точках циклу, його витрата та питома теплоємність.

Як зазначалось вище, для теплової інтеграції застосуємо методи пінч-аналізу. Було обрано технологічні потоки, що підлягають інтеграції: один гарячий і два холодних. Гарячий потік – це потік аміаку, який охолоджується в конденсаторі. Його було розгалужено на три потоки: охолодження газоподібного аміаку (1а), конденсація аміаку (1б), охолодження (переохолодження) рідкого аміаку (1в). У якості холодних потоків було взято: воду на ХВО, яку треба підігрівати до 35°C (2) і воду на технологію (3) (технічні потреби), яку треба нагрівати до 65°C . Їх температури, витрати, питомі теплоємності, потокові теплоємності, теплове навантаження було розраховано, а частково надано (наприклад, цільові температури води).

Умовне позначення		Найменування середовища в трубопроводі
Букв.	Графічне	
1	—	Вода з градирні
2	—	Оборотна вода
36в	—	Пари R717 високого тиску
36н	—	Пари R717 низького тиску
37в	—	Рідкий R717 високого тиску
37н	—	Рідкий R717 низького тиску
38	—	R717 з маслом
39	—	R717 з повітрям
40	—	Вода на техн. (подача)
43	—	Вода на техн. (повернення)
41	—	Холодоносій (подача)
42	—	Холодоносій (повернення)
3	—	Гріюча пара
4	—	Конденсат
44	—	Вода на ХВО (подача)
45	—	Вода на ХВО (повернення)

№	Найменування	Кіл.
К 1-3	Компресор	3
Кд	Конденсатор	1
Р1-2	Ресивер	2
И 1-2	Випарник	2
С 1-2	Сепаратор	2
М	Маслозбірник	1
В	Повітря відділювач	1
Д 1-2	Дросель	2
Т 1-2	Теплообмінник	2

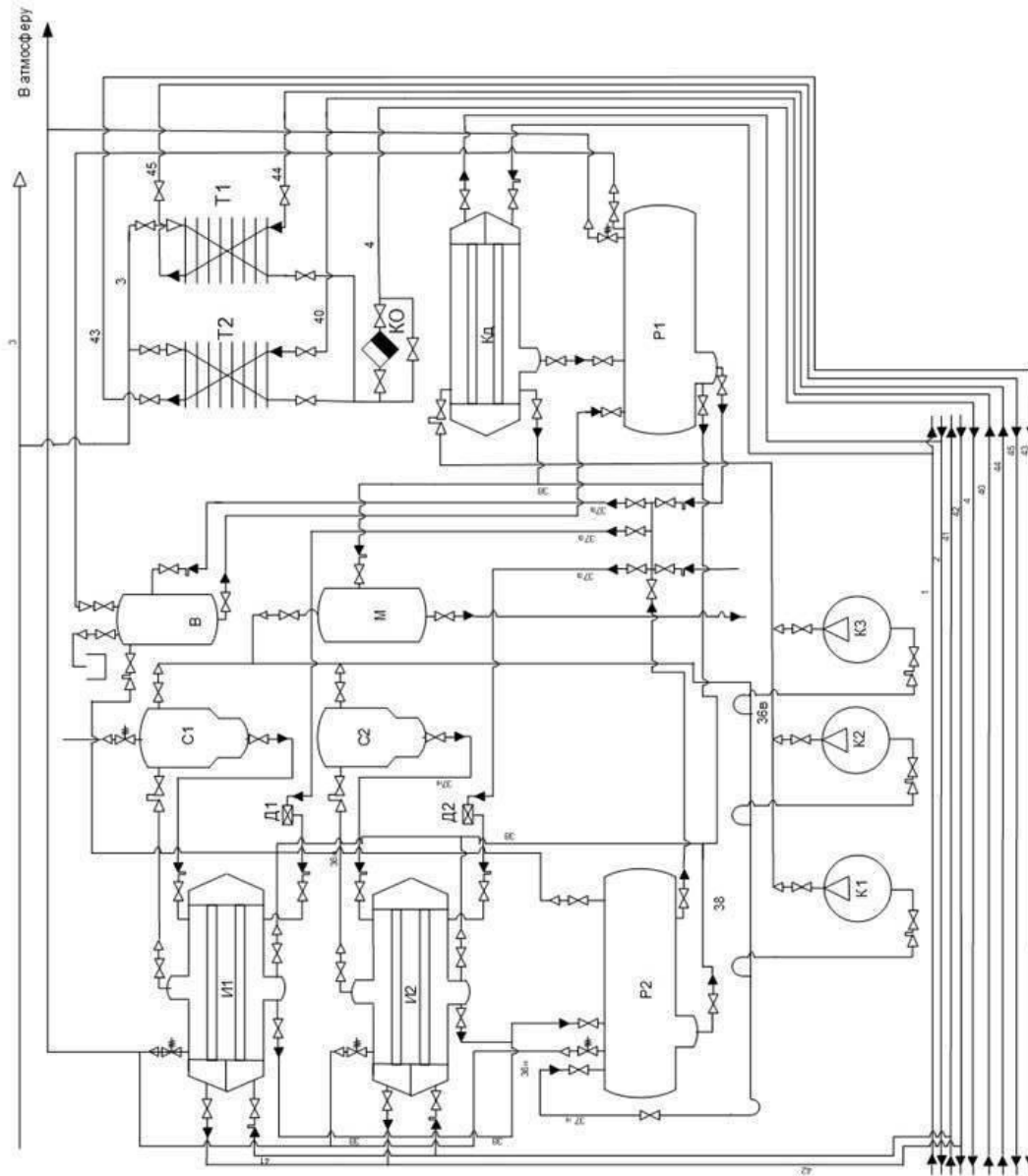


Рисунок 1 – Схема роботи принципової аміачної компресійної холодильної машини



Розрахунок теплового навантаження (зміни тепловмісту) ΔH (Q) (якщо був відсутній фазовий перехід) та поточкових теплоємкостей CP здійснено за співвідношеннями:

$$\Delta H = CP(T_T - T_S),$$

$$CP = Gc.$$

У випадку фазового переходу теплове навантаження (зміна тепловмісту) потоків визначалась за формулою:

$$\Delta H = Gr.$$

За результатами розрахунків було сформовано поточкову таблицю (табл. 1).

Для подальшого розрахунку було побудовано складені криві існуючого процесу для наданої технологічної схеми. Рекуперація тепла в існуючій схемі відсутня, і треба визначити потенціал для проведення подальшої теплової інтеграції. Щоб це зробити, необхідно задатись мінімальною різницею температур в теплообмінному обладнанні. На основі техніко-економічних розрахунків було вирішено прийняти мінімальну різницю температур $\Delta T_{\min} = 8^\circ\text{C}$. Щоб точно визначити кількість тепла гарячих і холодних утиліт, а також визначити температуру пінча для гарячих і холодних утиліт, було застосовано

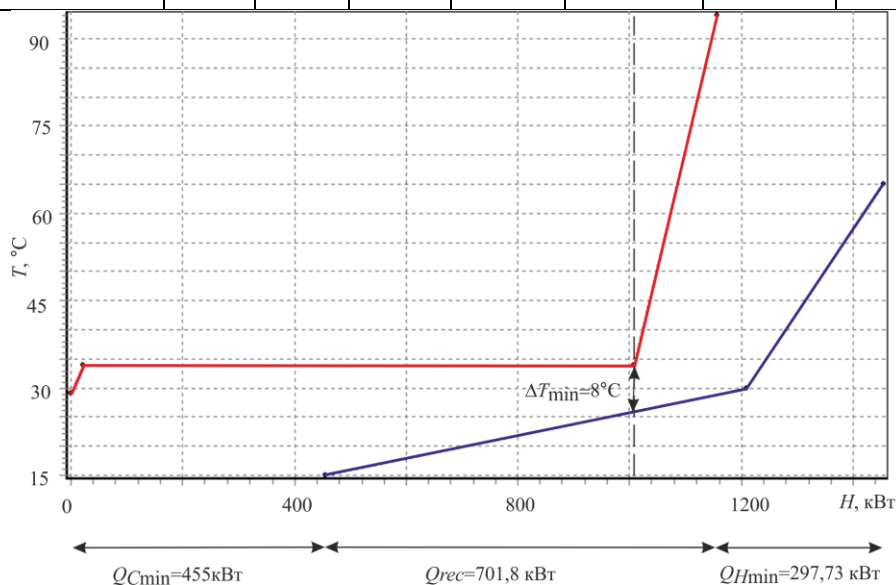
метод табличного алгоритму. Для цього були сформовані зрушені на $\Delta T_{\min}/2$ температурні інтервали та обчислено теплові баланси в межах кожного температурного інтервалу і побудовано каскад табличного алгоритму. Для мінімальної різниці температур $\Delta T_{\min} = 8^\circ\text{C}$ знайдено цільові мінімальні значення гарячих та холодних утиліт, які склали: $Q_{H\min}=297,73$ кВт; $Q_{C\min}=455$ кВт. Температура пінча для гарячих потоків дорівнює 34°C , для холодних – 26°C .

Для отримання цільового значення потужності рекуперації на температурно-ентальпійній діаграмі було розташовано складені криві процесу таким чином, щоб мінімальне зближення між ними по осі температур дорівнювало 8°C (рис. 2), величина проекції перекриття складених кривих, що відповідає максимальній потужності рекуперації, складає 701,8 кВт.

Для отриманих цільових значень, створено сіткову діаграму процесу і розташовано теплообмінники з дотриманням CP та N правил (рис.3.). З діаграми видно, що потік аміаку нижче пінча розщеплюється на три потоки. Це пояснюється тим, що у підсистемі нижче пінча не виконується N правило і щоб забезпечити необхідну рекуперацію тепла, гарячий потік треба розщепити на три потоки.

Таблиця 1 – Поточкові дані технологічної схеми

№	Назва потоку	Тип	$T_S, ^\circ\text{C}$	$T_T, ^\circ\text{C}$	$G, \text{кг/с}$	$c, \text{кДж/кг}\cdot\text{K}$	$r, \text{кДж/кг}$	$CP, \text{кВт/К}$	$\Delta H(Q), \text{кВт}$
1а	Охолодження газоподібного аміаку	гор	94	34	0,885	2,79	–	2,469	148,15
1б	Конденсація аміаку	гор	34	34	0,885	–	1116	–	987,66
1в	Переохолодження аміаку	гор	34	29	0,885	4,74	–	4,197	20,98
2	Вода на ХВО	хол	15	30	10,342	4,19	–	43,333	650
3	Вода на технологію	хол	15	65	1,671	4,19	–	7	350

Рисунок 2 – Складені криві процесу для $\Delta T_{\min} = 8^\circ\text{C}$

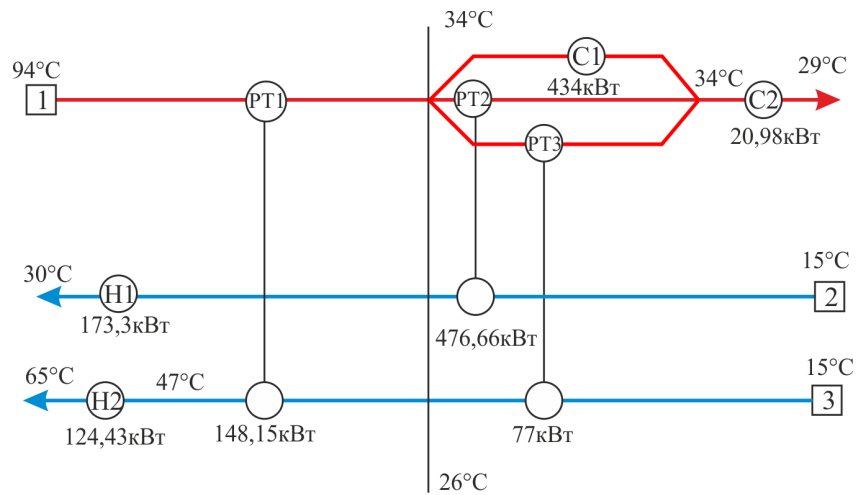


Рисунок 3 – Сіткова діаграма після реконструкції

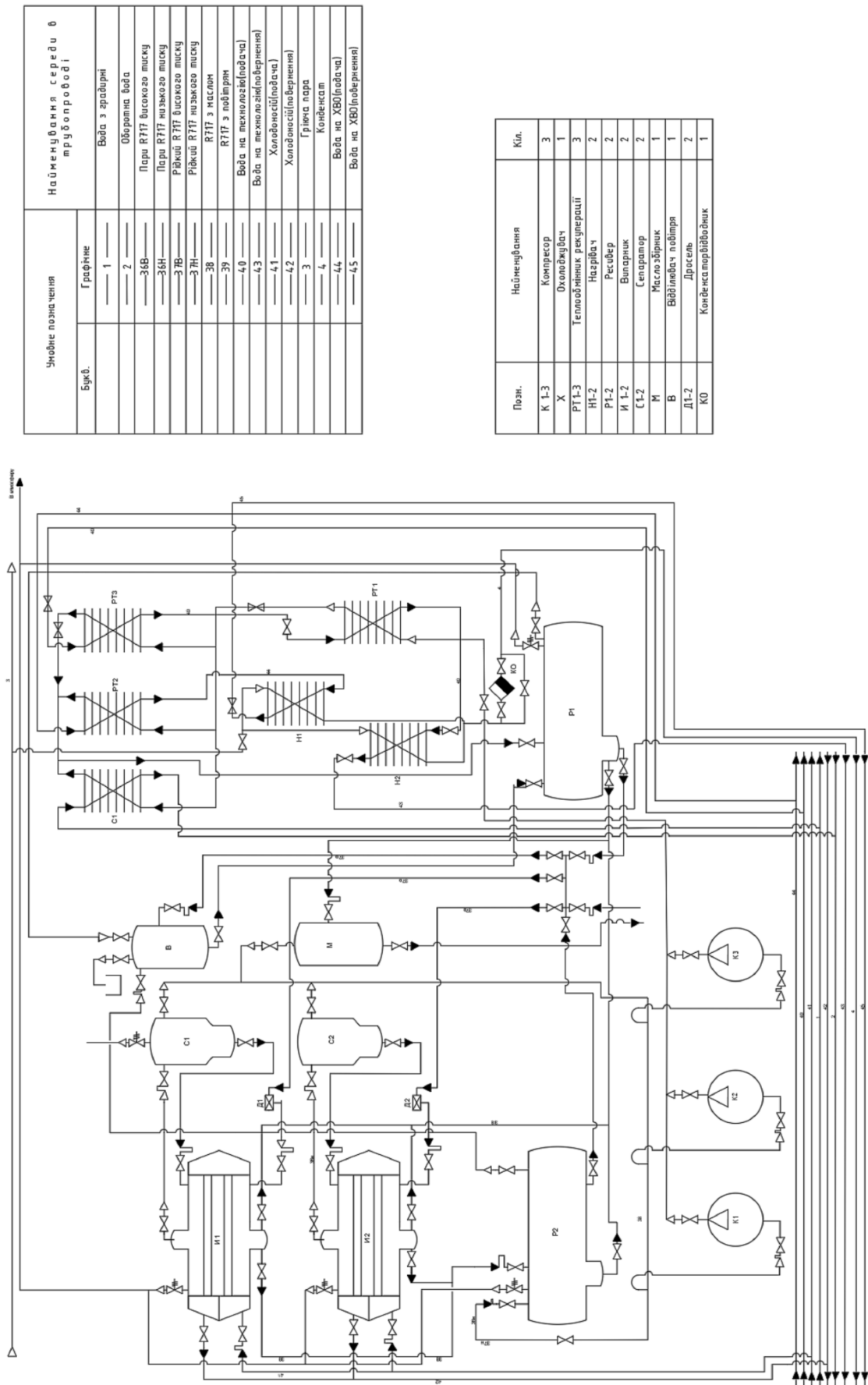
На основі сіткової діаграми отримуємо схему аміачної компресійної холодильної установки після реконструкції (рис. 4).

Зі схеми бачимо, що аміак після компресорного відділення поступає до рекуперативного теплообмінника РТ1, де холодним носієм є вода на технологію. Після цього він поділяється на 3 потоки, один з яких поступає до рекуперативного теплообмінника РТ3, де холодним носієм є вода на технологію, другий до рекуперативного теплообмінника РТ2, де холодним носієм є вода на ХВО, а третій поступає до утилітного теплообмінника С1, де холодним носієм є вода з градирні. Далі ці 3 потоки знов об'єднуються в один і аміак поступає до ресиверу. Після цього аміак через дросельний клапан охолоджується та надходить у випарник. Потім через сепаратор знову надходить у компресорне відділення. Вода на технологію спочатку подається на рекуперативний теплообмінник РТ3, де підігривається від 15°C до 26°C, завдяки теплоті від конденсації пари аміаку. Потім ця вода поступає до рекуперативного теплообмінника РТ1, де підігривається з 26°C до 47°C, завдяки теплоті NH_3 . Після цього вода на технологію нагрівається в підігривачі Н2 з 47°C до 65°C за рахунок тепла гарячих утиліт. Вода на ХВО спочатку подається на рекуперативний теплообмінник РТ2, де вона підігривається з 15°C до 26°C, завдяки теплоті від конденсації пари аміаку. Після цього ця вода потрапляє в утилітний теплообмінник Н1, де нагрівається від 26°C до 30°C. На технологічній схемі відсутній холодильник С2, що зображений на сітковій діаграмі (рис. 3). Це пояснюється тим, що теплове

навантаження на цьому утилітному теплообміннику незначне ($\Delta H = 20,98$ кВт) і це тепло можна віднести до втрат тепла в доквілля. Завдяки застосуванню методів пінч-аналізу в запропонованій схемі використовується тепло конденсації аміаку для підігривання двох холодних потоків: води на ХВО і води на технологію (технічні потреби).

Для реалізації обраної схеми було підібрано пластинчаті теплообмінники фірми Alfa Laval: три рекуперативних РТ1-РТ3, охолоджувач С1 і два нагрівача Н1 і Н2.

Висновки. В даній роботі методами пінч-аналізу проведено теплову інтеграцію аміачної компресійної холодильної машини для молочного підприємства. При цьому обґрунтовано значення мінімальної різниці температур $\Delta T_{\min} = 8^\circ\text{C}$, для якого знайдено цільові мінімальні значення гарячих та холодних утиліт, які склали: $Q_{H\min} = 297,73$ кВт; $Q_{C\min} = 455$ кВт. На основі розрахунків побудовано сіткову діаграму і отримано модернізовану технологічну схему процесу із розташуванням рекуперативних і утилітних теплообмінників. В запропонованій схемі реалізовано використання тепла конденсації холодоагенту (аміаку) для підігривання двох холодних потоків: води на ХВО (до 35°C) і води на технологію (технічні потреби) (до 65°C). Для реалізації проекту треба встановити пластинчаті теплообмінники: три рекуперативних, один охолоджувач і два нагрівача. З урахуванням їх вартості та затрат на автоматизацію і проектування, приблизний строк окупності складає біля двох років.



Умовне позначення		Найменування середовища в трубопроводі
Букв.	Графічне	
	1	Вода з зразірки
	2	Оборотна вода
	3В	Пари R717 високого тиску
	3ВН	Пари R717 низького тиску
	3В	Рідкий R717 високого тиску
	3Н	Рідкий R717 низького тиску
	38	R717 з маслом
	39	R717 з повітрям
	40	Вода на тискозіл(подача)
	43	Вода на тискозіл(повернення)
	41	Холодильні(подача)
	42	Холодильні(повернення)
	3	Гріюча пара
	4	Конденат
	44	Вода на ХВВ(подача)
	45	Вода на ХВВ(повернення)

Позн.	Найменування	Кіл.
К 1-3	Компресор	3
Х	Охолоджувач	1
РТ1-3	Теплообмінник рекуперації	3
Н1-2	Нагрівач	2
Р1-2	Ресивер	2
І 1-2	Випарник	2
С1-2	Сепаратор	2
М	Маслозбірник	1
В	Відділювач повітря	1
Д1-2	Дросель	2
К0	Коліксатор/відвідник	1

Рисунок 4 – Технологічна схема аміачної компресійної холодильної установки після реконструкції

Список літератури

1. Общая технология пищевых производств. (под ред. Ковальской Л.П.). М, Колос, 1993, 384с.
2. Смит Р., Клемеш Й., Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Ульев Л.М. Основы интеграции тепловых процессов.– Харьков: НТУ «ХПИ». 2000.–456с.
3. Smith R. Chemical Process Design and Integration. Chichester. McGraw-Hill, John Wiley and Sons Ltd. 2005. 687 p.
4. Kemp Ian C. Pinch Analysis and Process Integration. – OXFORD. Elsevier Ltd. 2007. 396 p.
5. Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Ульев Л.М., Болдырев С.А., Арсеньева О.П., Тарновский М.В. Интеграция тепловых процессов на установке первичной переработке нефти АВТ А 12/2 при работе в зимнее время. // Теоретические основы химической технологии. – 2009.–Т.43.–№6.–С.665-676.
6. Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Ульев Л.М., Болдырев С.А. Улучшение тепловой интеграции на сахарных заводах. // Интегровани технології та енергозбереження. – Харків – НТУ «ХПІ». – 2002. – №2. – С.11-16.
7. Биканов С.М., Бабак Т.Г., Данилов Ю.Б., Биканова В.В. Застосування методу пінч-аналізу при проведенні теплової інтеграції процесу випарювання хлориду магнію. // Интегровани технології та енергозбереження. – Харків – НТУ «ХПІ». – 2020.– №1.– С. 13-21.
8. Овчаренко В.С., Афонский В.Л. Основные аспекты комплексного подхода к расширению применения аммиачного оборудования в холодильной промышленности. // Холодильная техника.–2001. –№7.–С.13-15.
9. Tovazhnyansky L., Sherstyuk V., Kapustenko P., Khavin G., Perevertaylenko O., Boldyrev S., Garev A. Plate heat exchangers for environmentally friendly heat pumps. // Chemical Engineering Transaction. Volume 12, 2007, p.213-217.
10. Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Хавин Г.Л., Арсеньева О.П. Пластинчатые теплообменники в теплоснабжении.: Монография. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2007
11. Panno G., Abuguanno S., Messineo A., Panno D. Ammonia heat pump for energy saving in food industrial processes: the case of cheese factory. IIR Conference: Ammonia Refrigerating System, Renewal and Improvement, Ohrid, 2005.
12. Товажнянский Л.Л., Гарев А.О., Арсеньева О.П., Перевертайленко А.Ю. Перспективы использования высокоэффективных пластинчатых теплообменных аппаратов при интеграции теплонасосных технологий в промышленные холодильные циклы. // Интегровани технології та енергозбереження. – Харків – НТУ «ХПІ». – 2008. – №4. – С.33-42.

References (transliterated)

1. Obshaya tehnologiya pishevyh proizvodstv. (pod red. Kovalskoj L.P.). M, Kolos, 1993, 384 p.
2. Smit R., Klemesh J., Tovazhnyanskij L.L., Kapustenko P.A., Ulev L.M. Osnovy integracii teplovyh processov.– Kharkov: NTU «KhPI». 2000.–456 p.
3. Smith R. Chemical Process Design and Integration. Chichester. McGraw-Hill, John Wiley and Sons Ltd. 2005, 687 p.
4. Kemp Ian C. Pinch Analysis and Process Integration. – OXFORD. Elsevier Ltd. 2007, 396 p.
5. Tovazhnyanskij L.L., Kapustenko P.A., Ulev L.M., Boldyrev S.A., Arseneva O.P., Tarnovskij M.V. Integraciya teplovyh processov na ustanovke pervichnoj pererabotke nefiti AVT A 12/2 pri rabote v zimnee vremya. // Teoreticheskie osnovy himicheskoj tehnologii. – 2009.–V.43.–№6.–P. 665-676
6. Tovazhnyanskij L.L., Kapustenko P.A., Ulev L.M., Boldyrev S.A. Uluchshenie teplovoj integracii na saharnyh zavodah. // Integrovani tehnologiyi ta energozberezhennya. – Harkiv – NTU «KhPI». – 2002. – №2. – P. 11-16
7. Bykanov S.M., Babak T.G., Danilov Yu.B., Bykanova V.V. Zastosuvannya metodu pinch-analizu pri provedenni teplovyoi integraciyi procesu viparyuvannya hloridu magniyu. // Integrovani tehnologiyi ta energozberezhennya. – Kharkiv – NTU «KhPI». – 2020.– №1.– P. 13-21
8. Ovcharenko V.S., Afonskij V.L. Osnovnye aspekty kompleksnogo podhoda k rasshireniyu primeneniya amichnogo obrudovaniya v holodilnoj promyshlennosti. // Holodilnaya tehnika.–2001. –№7.– P. 13-15
9. Tovazhnyansky L., Sherstyuk V., Kapustenko P., Khavin G., Perevertaylenko O., Boldyrev S., Garev A. Plate heat exchangers for environmentally friendly heat pumps. // Chemical Engineering Transaction. Volume 12, 2007, P. 213-217
10. Tovazhnyanskij L.L., Kapustenko P.A., Havin G.L., Arseneva O.P. Plastinchatye teplotobmenniki v teplosnabzhenii.: Monografiya. – Kharkov: NTU «KhPI», 2007
11. Panno G., Abuguanno S., Messineo A., Panno D. Ammonia heat pump for energy saving in food industrial processes: the case of cheese factory. IIR Conference: Ammonia Refrigerating System, Renewal and Improvement, Ohrid, 2005.
12. Tovazhnyanskij L.L., Garev A.O., Arseneva O.P., Perevertajlenko A.Yu. Perspektivy ispolzovaniya vysokoeffektivnyh plastinchatyh teplotobmennyh apparatov pri integracii teplonasosnyh tehnologij v promyshlennye holodilnye cikly. // Integrovani tehnologiyi ta energozberezhennya. – Kharkiv – NTU «KhPI». – 2008. – №4. – P.33-42.

Надійшла (received) 15.04.2021

Відомості про авторів/Сведения об авторах/About the Authors

Биканов Сергій Миколайович (Bykanov Sergej Nikolaevich, Bykanov Serhii) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра «Інтегрованих технологій, процесів та апаратів»; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7642-9415>; e-mail: sergiobyk1980@gmail.com.

Бабак Тетяна Геннадіївна (Babak Tetiana Genнадиевна, Babak Tetiana) – доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра «Інтегрованих технологій, процесів та апаратів»; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2944-5110>; e-mail: tgabak@gmail.com.

Стоцький Роман Сергійович (Stotskiy Roman Sergeevich, Stotskiy Roman) – студент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра «Інтегрованих технологій, процесів та апаратів»; м. Харків, Україна; e-mail: stotskiy.romvn@gmail.com.



<i>Т. Е. Рymar, О. В. Суворін</i> Дослідження процесів формування структури композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла, отриманих з застосуванням екологічно-безпечних НВЧ технологій	3
<i>Л.В. Фирсунина, В.М. Ахметова, И.Г. Зезекало</i> Проблеми заколонних перетоків в свердловинах з бічними стовбурами та горизонтальним вибоєм	11
<i>О. М. Борисенко, С. М. Логвінков, Г. М. Шабанова, І. А. Остапенко, В. М. Шумейко</i> Геометро-топологічні характеристики субсолідусної будови системи $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$	18
<i>В.І. Булавін, І.М. В'юник, А.В. Крамаренко, О.І.Русінов</i> Ближня гідратація однозарядних одноатомних іонів у гранично розбавлених розчинах: вплив температури та тиску	24
<i>І. Г. Зезекало, Г. А. Думенко</i> Проблеми використання пневморозриву для інтенсифікації видобутку вуглеводневої сировини на газоконденсатних родовищах України	32
<i>О.В. Саввова, Г.К.Воронов, С.О.Рябінін, О.І. Фесенко, Д.В.Свіщов</i> Особливості структуроутворення сподуменвмісних склокристалічних матеріалів після термічної обробки	38
<i>М.Г.Зінченко, Є.Д. Пономаренко, К.Р.Шумейко</i> Застосування методів сучасної біотехнології для підвищення родючості ґрунтів	44
<i>К. В. Шевченко, А. Б. Григоров</i> Займістість вуглеводневих фракцій, отриманих деструкцією полімерної сировини	51
<i>Абдулхаді Саїф Алі, А.Г. Тульська, В.Б. Байрачний, І.В. Сінкевич</i> Кінетика анодних процесів при окисленні водних розчинів диметилсульфоксиду	56
<i>С. Г. Дерібо, С. А. Лещенко, В. П. Гомозов, Ю. І. Коваленко</i> Електрохімічне осадження сплаву олово-цинк з цитратно-аміакатного електроліту	61
<i>Л. П. Щукіна, Я. О. Галушка, Л. О. Яценко, С. Л. Лігезін</i> Прогнозна оцінка теплотехнічних і механічних властивостей конструкційно-теплоізоляційних керамічних матеріалів	68
<i>Л. В. Горбунов, Н. В. Ларінцева, О.В. Звягінцева</i> Забезпечення умови співставності результатів у польових біотехнологічних дослідженнях за допомогою комп'ютерного експерименту	75
<i>О. Г. Левицька, Ю. В. Войтенко, А. О. Оршечок</i> Порівняльна оцінка викидів продуктів згоряння газоподібних палив в атмосферне повітря	83
<i>С.М. Биканов, Т.Г. Бабак, Р.С. Стоцький</i> Теплова інтеграція компресійної холодильної установки на молочних підприємствах	92

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Т. Э. Рымар, А. В. Суворин</i> Исследование процессов формирования структуры композиционных теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла, полученных с применением экологично-безопасных СВЧ технологий	3
<i>Л.В. Фірсуніна, В.М. Ахметова, І.Г.Зезекало</i> Проблемы заколонных перетоков в скважинах с боковыми стволами и горизонтальным забоем	11
<i>О. Н. Борисенко, С. М. Логвинков, Г. Н. Шабанова, И. А. Остапенко, В. Н. Шумейко</i> Геометро-топологические характеристики субсолидусного строения системы $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$	18
<i>В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник, А.В. Крамаренко, А.И. Русинов</i> Ближняя гидратация однозарядных одноатомных ионов в предельно разбавленных растворах: влияние температуры и давления	24
<i>И. Г. Зезекало, А. А. Думенко</i> Проблемы использования пневморазрыва для интенсификации добычи углеводородного сырья на газоконденсатных месторождениях Украины	32
<i>О.В. Саввова, Г.К.Воронов, С.О.Рябінін, О.І. Фесенко, Д.В.Свіцов</i> Особенности структурообразования сподуменсодержащих стеклокристаллических материалов после термической обработки	38
<i>М.Г.Зинченко, Е.Д. Пономаренко, Е.Р.Шумейко</i> Применение методов современной биотехнологии для повышения плодородия почв	44
<i>К. В. Шевченко, А. Б. Григоров</i> Воспламеняемость углеводородных фракций, полученных деструкцией	51
<i>Абдулхади Саиф Али, А.Г. Тульская, В.Б. Байрачный, И.В. Сенкевич</i> Кинетика анодных процессов при окислении водных растворов диметилсульфоксида	57
<i>С. Г. Дерибо, С. А. Лещенко, В. П. Гомозов, Ю. И. Коваленко</i> Электрохимическое осаждение сплава олово–цинк из цитратно–аммиачного электролита	61
<i>Л. П. Шукина, Я. О. Галушка, Л. А. Яценко, С. Л. Лигезин</i> Прогнозная оценка теплозащитных и механических свойств конструкционно-теплоизоляционных керамических материалов	68
<i>Л. В. Горбунов, Н. В. Ларинцева, О.В. Звягинцева</i> Обеспечение условий сопоставимости результатов в полевых биотехнологических исследованиях при помощи компьютерного эксперимента	75
<i>Е. Г. Левицкая, Ю. В. Войтенко, А. О. Оришечок</i> Сравнительная оценка выбросов продуктов згорания газообразных топлив в атмосферный воздух	84
<i>С.Н. Быканов, Т.Г. Бабак, Р.С. Стоцкий</i> Тепловая интеграция компрессионной холодильной установки на молочных предприятиях	92

ABSTRACT

<i>T. Rymar, O. Suvorin</i> Research of processes of formation of structure of composite thermal insulation materials on the basis of liquid glass obtained with the use of environmentally safe microwave technologies	4
<i>L.V. Firsunina, V.M. Akhmetova, I.H. Zezekalo</i> Column overflows in wells with side shafts and horizontal bottom problems	11
<i>O. Borysenko, S. Logvinkov, G. Shabanova, I. Ostapenko, V. Shumejko</i> Geometrical–topological characteristics of the subsolidus structure in the MgO – Al₂O₃ – TiO₂ system	18
<i>V.I. Bulavin, I.N. Vyunnik, A.V. Kramarenko, A.I. Rusinov</i> Near hydration of singly charged monoatomic ions in extremely diluted solutions: the effect of temperature and pressure	24
<i>I. H. Zezekalo, H. A. Dumenko</i> Pneumatic fracturing problems for hydrocarbon feedstock production intensification at gas condensate fields in Ukraine	32
<i>O. Savvova, G. Voronov, S. Riabinin, A. Fesenko, D. Svishov</i> Features of the structure formation of spodumens-containing glass-crystal materials after heat treatment	38
<i>M.G. Zinchenko, E.D. Ponomarenko, K.R. Shumeiko</i> Application of modern biotechnology methods to improve soil fertility	44
<i>K. V. Shevchenko, A. B. Grigorov</i> Flammability of hydrocarbon fractions obtained by destruction of polymer raw materials	51
<i>Abdulhadi Saif Ali, A.G. Tulska, V.B. Bayrachnyi, I.V. Synkevich</i> On the kinetics of anodic processes at oxidation of aqueous solutions of dimethyl sulfoxide	56
<i>S. G. Deribo, S. A. Leshchenko, V. P. Gomozov, Yu. I. Kovalenko</i> Electrochemical deposition of tin–zinc alloy from citrate–ammonia electrolyte	61
<i>L. P. Shchukina, Ya. O. Halushka, L. O. Yashchenko, S. L. Lihezin</i> Forecast evaluation of heat protection and mechanical properties of insulating construction ceramic materials	68
<i>L. Gorbunov, N. Larintseva, O. Zviahintseva</i> Provision of conditions of comparability of results in field biotechnological research using a computer experiment	75
<i>O. H. Levytska, Y. V. Voytenko, A. O. Orishechok</i> Comparative assessment of gaseous fuel emission	83
<i>S.N. Bykanov, T.G. Babak, R.S. Stotskyi</i> Thermal integration of compression refrigeration units in dairy facilities	92

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО ПОЛІТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ «ХПІ»

СЕРІЯ: ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

Збірник наукових праць

№ 1 (5) 2021

Науковий редактор: д-р техн. наук, проф. І. М. Рищенко, НТУ «ХПІ», Україна.

Відповідальний редактор: канд. техн. наук, доц. О. О. Гапонова, НТУ «ХПІ», Україна.

Технічний редактор: О. Є. Делова

Відповідальний за випуск В. П. Шайда, канд. техн. наук

Адреса редакції та видавництва: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2, НТУ «ХПІ»
Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії (ННІ ХТІ)
Тел.. (057)707-60-96, e-mail: redaktor.ccte.0821@gmail.com.

Підп. до друку 05.05.2021. Формат 60×80 1/8. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Times. Умов. друк. арк. 8,55.
Тираж 100 прим. Зам. № __. Ціна договірна.

Друк ФОП Шейнина О.В., м. Харків, вул. Плеханівська, 16
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготовників та розповсюджувачів
видавничої продукції ДК № 2779 від 28.02.2007 р.